ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1868.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIV.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1868

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR LA

FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE;

PAR MM. SCHLOESING ET EUG. ROLLAND.

Les *Annales de Chimie et de Physique* ayant inséré dans ces derniers temps plusieurs Mémoires remarquables *sur la Fabrication de la Soude par le procédé Leblanc*, nous avons pensé que le haut intérêt attaché à cette industrie nous invitait à publier à notre tour les résultats de longues et pénibles recherches dont elle a été l'objet de notre part. Nous ne nous étions pas proposé, à la vérité, d'étudier le procédé Leblanc : nos moyens de transformer le sel en carbonate de soude reposaient sur l'emploi du bicarbonate d'ammoniaque; néanmoins nous sommes encouragés dans notre dessein par notre conviction, partagée par quelques savants éminents qui connaissent nos travaux, que tôt ou tard le procédé par l'ammoniaque prendra sa place dans l'industrie soudière, et trouvera un débouché assuré de ses produits parmi les consommateurs qui demandent des sels de soude purs. D'ailleurs, notre sujet revêt un caractère particulier d'originalité en raison de l'alliance intime des procédés chimiques et mécaniques qu'il comporte, et il se prête à des développements scientifiques que nous ne croyons pas sans intérêt.

CHAPITRE PREMIER.

EXPOSÉ PRÉLIMINAIRE.

Le procédé par l'ammoniaque consiste à faire réagir au sein de l'eau le bicarbonate d'ammoniaque sur le sel marin. Par double échange, du bicarbonate de soude prend naissance et se précipite en poudre cristalline; il reste en dissolution du sel non décomposé, du chlorhydrate et un excès de bicarbonate d'ammoniaque. Au lieu d'employer du bicarbonate fait d'avance, on peut dissoudre de l'ammoniaque dans de l'eau salée, et saturer le mélange d'acide carbonique.

C'est là l'opération fondamentale. Celles qui suivent ont pour but : de filtrer et laver le précipité de bicarbonate de soude; de le calciner pour obtenir du carbonate neutre et de l'acide carbonique; de traiter enfin les liquides filtrés de manière à recouvrer l'ammoniaque.

Lorsqu'une industrie fournit, entre autres produits, du bicarbonate d'ammoniaque, on peut utiliser ce sel en décomposant une quantité correspondante de sel marin : le bicarbonate est remplacé, à la vente, par du carbonate de soude et de l'ammoniaque caustique ou du chyorhydrate de cette base; cela peut être avantageux, mais la production du carbonate de soude est une simple annexe d'une autre fabrication, et demeure très-restreinte. Pour qu'elle soit une industrie spéciale, illimitée, il faut que l'ammoniaque, devenant un agent intermédiaire fourni à l'usine par le commerce et destiné à servir indéfiniment, soit tour à tour carbonatée pour décomposer le sel marin, puis restituée soit à l'état caustique, soit sous forme de carbonate, pour être utilisée de nouveau ; dès lors, une source d'acide carbonique devient indispensable : l'usine en exporte, il faut bien qu'elle en produise.

On a proposé divers moyens d'obtenir de l'acide carbo-

nique et de reconstituer le bicarbonate d'ammoniaque. Certains inventeurs distillent d'abord les liquides filtrés jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque carbonatée soit extrait entièrement; ils évaporent ensuite, arrivent à un résidu de sel marin et de chlorhydrate qu'ils mêlent avec du calcaire en poudre; soumis à une température convenable en vase clos, le mélange donne de l'ammoniaque carbonatée; d'autres régénèrent l'ammoniaque caustique par la chaux et la distillation, et envoient les vapeurs alcalines tantôt dans de grandes chambres, tantôt dans des appareils restreints où sont admis en même temps des gaz diversement riches en acide carbonique, fournis par des foyers, par des fours à chaux, par la calcination du bicarbonate de soude, par du calcaire chauffé au rouge dans des vases traversés par un courant de vapeur. Quand on discute ces divers moyens, on est conduit à trouver que l'évaporation d'une grande masse d'eau et la calcination du chlorhydrate avec du calcaire sont des opérations trop dispendieuses; qu'il en est de même de la cuisson du calcaire dans un courant de vapeur; que, dans les projets mis en avant pour la reproduction du bicarbonate par le contact du gaz ammoniac et de l'acide carbonique, on n'a pas assez tenu compte de la chaleur dégagée par la combinaison et la condensation, ni de la lenteur que met l'alcali à se saturer de l'acide, ni des pertes d'ammoniaque par l'entraînement des gaz étrangers, ni de la discontinuité fâcheuse du travail. En définitive, on en vient à être persuadé que la solution du problème la meilleure est encore la plus simple, et consiste à recevoir dans de l'eau convenablement salée l'ammoniaque révivifiée par la chaux, et à carbonater le liquide dans des appareils, tels que des cylindres en tôle horizontaux, réalisant les conditions suivantes : refroidissement facile par l'extérieur au moyen d'une nappe d'eau; agitation énergique à l'intérieur par des palettes; continuité du travail obtenue, en soumettant à des débits réglés et continus les

liquides et gaz qui entrent dans les appareils. Un point capital sera de prendre toutes les mesures possibles pour éviter des pertes sensibles de l'ammoniaque, à cause de son prix élevé. Il serait très-avantageux de pouvoir préparer à peu de frais de l'acide carbonique pur. On conçoit en effet que des gaz étrangers, passant en grande quantité dans les appareils, entraînent au dehors de l'ammoniaque qu'il est indispensable de récupérer. Il y a bien la calcination du bicarbonate de soude qui, moyennant des appareils appropriés, constitue une source d'acide à peu près pur. Mais elle est insuffisante : ce qu'elle donne peut être considéré, au même titre que l'ammoniaque, comme un agent intermédiaire alternativement libre ou fixé dans du bicarbonate, et accomplissant ses rotations sans quitter l'usine : il n'en faut pas moins produire l'acide carbonique exporté. Or les procédés connus de préparation en grand de ce gaz pur sont tous plus onéreux que l'emploi d'un gaz impur, malgré ses inconvénients : la source où l'on puisera celui-ci est indiquée par la consommation de chaux nécessaire pour restituer l'ammoniaque; il convient évidemment de cuire du calcaire dans l'usine et d'utiliser les gaz des fours.

L'acide carbonique pur extrait du bicarbonate de soude et celui que fournira la cuisson de la chaux devront agir séparément, et non après mélange, sur les liquides qu'il s'agit de carbonater. En effet, l'ammoniaque, très-avide au début d'acide carbonique, perd graduellement son énergie absorbante à mesure qu'elle approche de la saturation; et plus l'acide est dilué, plus il est difficile d'atteindre le terme de la réaction. C'est pourquoi, à l'ammoniaque caustique, on présentera les gaz des fours, et au liquide déjà carbonaté en partie, le gaz provenant de la calcination du bicarbonate. Ce partage conduit à établir plusieurs appareils d'absorption formant une cascade parcourue dans le sens descendant par les liquides, et dans le sens inverse

par les gaz arrivant les uns vers le milieu, les autres au plus bas de la série des appareils.

Par les considérations précédentes, nous avons cherché à tracer la voie pour l'application du procédé par l'ammoniaque. Si l'on veut nous suivre encore, on arrivera bientôt avec nous aux déductions qui nous ont guidés dans nos installations industrielles :

1° Le besoin d'agiter sans cesse les liquides dans les appareils d'absorption conduit naturellemeut à l'adoption de moyens mécaniques.

2° La filtration et le lavage du précipité de bicarbonate de soude seraient bien longs, bien encombrants et causeraient des pertes sensibles d'ammoniaque s'ils devaient se faire d'eux-mêmes sur des surfaces filtrantes : la turbine des sucreries s'impose en quelque sorte ici à l'esprit. L'idée de l'employer ne nous appartient pas ; parmi les brevets que nous connaissons, celui de M. Grimes, de Marseille, est le premier qui l'ait produite ; mais on verra qu'il y avait loin de l'idée à la réalisation. La filtration provoque donc à son tour l'emploi d'agents mécaniques.

3° La calcination du bicarbonate doit avoir lieu en vase clos, pour donner de l'acide carbonique aussi pur que possible. La matière étant peu conductrice et ne supportant pas d'ailleurs une température trop élevée sans fondre, il faut l'enfermer soit dans un grand nombre de petits vases, dans le but de multiplier les surfaces de chauffe : de là des complications de dispositions et de main-d'œuvre ; soit dans de grands vases, à la condition de la remuer constamment, afin de répartir la chaleur dans toute sa masse. Ici encore se présente un appareil mécanique, le torréfacteur, dont le principe avait été imaginé depuis longtemps par l'un de nous comme moyen général de soumettre diverses matières à l'action d'une température réglée.

4° L'emploi le plus lucratif des matières mises en œuvre correspond à des proportions définies d'eau, de sel, d'am-

moniaque : nous ne comptons pas l'acide carbonique qui doit être toujours en excès, afin que la saturation soit assurée; il faut donc que ces corps soient mesurés. Or ni les robinets ni les orifices d'un autre genre n'offrent des garanties suffisantes quant à la constance des écoulements, tandis que des mesureurs mécaniques, assujettis à ne varier dans leurs mouvements qu'avec la vitesse d'une machine motrice, ont des débits à peu près constants, et dans tous les cas rigoureusement proportionnels, ce qui est l'essentiel pour maintenir les rapports entre les corps réagissants.

5° La continuité des opérations dans une usine est en général une condition de bonne marche et de production plus grande, surtout quand les travaux des divers ateliers ont entre eux certaines dépendances. Dans le cas présent, la torréfaction, la cuisson de la chaux, la révivification de l'ammoniaque concourent à fournir des matières qui doivent réagir en même temps; il importe que ces opérations s'accomplissent parallèlement. La continuité est donc ici presque imposée : où la trouver mieux garantie que dans des mécanismes dont tous les mouvements sont combinés en vue de satisfaire à la fois aux fonctions spéciales de chaque appareil et à la coordination de l'ensemble?

Ces réflexions devaient nous conduire à envisager les installations de la fabrication d'un produit chimique à un point de vue essentiellement mécanique. Nous avons, en effet, fusionné, dans une collaboration assidue, nos connaissances spéciales en machines et en chimie, et c'est en appelant ainsi à un mutuel secours deux sciences trop souvent étrangères l'une à l'autre que nous sommes parvenus à créer tout un ensemble d'appareils fonctionnant d'après le programme qui vient d'être esquissé.

Parmi les difficultés que nous avons dû vaincre, il en est une que nous tenons à signaler à part, afin de réfuter une objection que nous avons probablement soulevée dans l'es-

prit du lecteur, en disant que plusieurs opérations, la torréfaction, la cuisson de la chaux, la reproduction de l'ammoniaque, doivent s'accomplir parallèlement, parce que leurs produits concourent à une même réaction. On verra là, au premier aperçu, un défaut capital : si toutes les parties du travail sont ainsi étroitement liées, le moindre dérangement dans l'une d'elles va se faire sentir dans toutes les autres; il y a là une cause toujours menaçante de trouble général et même d'arrêt du travail de l'usine. Nous avons trop éprouvé cet inconvénient pour n'en pas connaître toute la gravité, et c'est à nous en affranchir que nous avons employé nos plus grands efforts. Nous nous sommes attachés d'abord à faire disparaître de nos appareils les défauts que l'expérience nous a successivement révélés, et à les établir finalement dans des conditions de solidité et de simplicité qui assurent le bon fonctionnement de chacun en particulier; nous avons pris toutes nos précautions contre les accidents dus aux encrassements soit dans les appareils, soit dans les tuyaux très-nombreux dans une fabrication qui emploie de grandes quantités de gaz divers. Nous avons eu recours ensuite à deux remèdes qu'il faudra toujours se ménager dans une installation bien conçue. Le premier consiste à avoir des rechanges : par exemple, si deux torréfacteurs sont nécessaires, on en établira un troisième qui entrera en fonction dès que l'un des deux premiers devra être mis en repos; ces rechanges occasionnent des frais lourds pour une petite fabrique, mais qui s'allégent à mesure que grandit l'échelle sur laquelle on opère. Le second remède, praticable dans la moindre usine, est de se ménager dans chaque atelier des dépôts de la matière qu'on y a élaborée; par exemple, si la distillation de l'ammoniaque est sujette à des arrêts, on établira un réservoir d'ammoniaque distillée où l'on puisera l'alcali; l'atelier des turbines aura un dépôt de bicarbonate lavé, afin que la filtration puisse être suspendue sans entraîner l'arrêt des torréfacteurs. En

un mot, chaque opération sera munie d'un réservoir jouant, pour la régularisation, le rôle d'un volant dans l'emploi de la force motrice.

Pour terminer cet exposé, il nous reste à présenter quelques renseignements, auxquels nous joindrons quelques détails historiques, sur les moyens d'expérimentation que nous avons eus à notre disposition. C'est en effet un besoin pour nous de montrer que les méthodes et appareils décrits ci-après ne sont pas de simples projets, mais ont fonctionné entre nos mains et ont passé par l'épreuve de l'application industrielle.

A la suite de recherches de laboratoire et d'essais sur une petite échelle faits par l'un de nous, une Société se monta en 1855 dans le but de réaliser l'application des procédés nouveaux. Une usine d'expérimentation fut construite à Puteaux, et c'est là que, pendant deux ans, nous avons étudié sous toutes ses faces la fabrication du sel de soude par l'ammoniaque. Nous n'apprendrons rien de nouveau aux personnes qui ont créé une industrie ou qui ont simplement assisté à ses débuts, en disant que, dans le principe, notre marche était constamment interrompue par des accidents de toute sorte, dont la plupart résultaient de la nouveauté des appareils. Il nous avait été impossible de prévoir la force consommée par chacun d'eux, leur production journalière, l'efficacité des dispositions prises en vue de leur fonctionnement, etc. Cependant, malgré de longs arrêts, des réparations fréquentes, des changements quelquefois radicaux, notre usine produisit, pendant les quatorze premiers mois, 86000 kilogrammes de carbonate de soude; les dix mois suivants, période pendant laquelle, sortis de nos plus graves embarras, nous marchions aussi bien que le permettaient la continuation de nos études et l'installation précaire d'une usine d'essai, où presque tout avait été remanié, nous fabriquâmes 230000 kilogrammes. La qualité de notre carbonate, très-

inférieure à l'origine, devint remarquablement belle. Les ventes se faisaient, la première année aux prix de 70 à 75 francs, la seconde entre 65 et 70 francs. Il était en poudre blanche, marquait de 91 à 92 degrés, contenait tout au plus $\frac{1}{2}$ pour 100 de sel marin et des traces de chaux, de magnésie et de sulfates. Appelé à remplacer les cristaux de soude, il était recherché par les industries qui demandent des sels non caustiques et purs, comme la teinture, la préparation des laines, la fabrication de l'outremer.

Cependant nos études ne portaient pas seulement sur des questions de mécanique et de chimie; elles comprenaient aussi les frais de main-d'œuvre, les quantités de matières premières, d'ammoniaque, de combustible consommé pour 100 de carbonate, la production journalière de chaque appareil, son entretien; en un mot, nous préparions tous les éléments d'un prix de revient.

Nous étions suffisamment instruits sur tous les points principaux au commencement de 1858, mais nos essais avaient été coûteux, le capital était à sa fin, l'usine de Puteaux, uniquement fondée en vue d'une expérimentation, n'était pas dans les conditions de lieu et d'installation nécessaires pour produire à des prix rémunérateurs; nous pensâmes qu'ayant atteint son but, elle n'avait plus de raison de fonctionner.

Le caractère des Mémoires admis dans les *Annales* nous oblige, sinon au silence, au moins à la plus grande concision pour tout ce qui est en dehors des descriptions techniques. Qu'il nous soit permis cependant d'énoncer le motif réel qui retint les fondateurs d'une usine importante au moment de prendre une lourde responsabilité : ce ne fut ni la crise financière de l'époque, ni une baisse considérable des sels de soude, mais bien plutôt une question de législation interprétée à leur désavantage. Le procédé par l'ammoniaque perd un tiers du sel mis en œuvre, et il en faut 180 kilogrammes pour 100 kilogrammes de carbonate

de soude. L'usine projetée devait être placée sur une mine d'où elle aurait puisé de l'eau salée. Fallait-il qu'elle payât l'impôt sur la totalité du sel puisé, dont $\frac{1}{3}$ serait rejeté avec les eaux chargées de chlorure de calcium, ou sur le carbonate de soude produit? Le cas, non prévu par la loi, avait pourtant ses analogues; le sulfate de soude extrait des eaux mères des marais salants ne payait pas le droit sur les eaux mères employées, pas plus que les sels raffinés de l'est ne le payaient sur l'eau salée introduite dans les chaudières d'évaporation, pas plus que le sucre ne le paye sur les betteraves entrant dans les usines. Malgré les excellentes raisons qu'on ne manqua pas de faire valoir, l'administration persista à exiger le droit sur la totalité de l'eau salée admise dans l'usine; notre carbonate de soude était ainsi grevé d'un impôt de 18 francs par 100 kilogrammes, alors que les produits similaires extraits du sel, des salins de betteraves, des cendres de varech, du nitrate de soude, etc., acquittaient des droits très-inégaux, selon la matière sodifère traitée, mais tous bien inférieurs à celui que l'administration nous imposait. Les exigences du fisc, en établissant à notre détriment des différences de taxe qui s'élevaient jusqu'à 10 francs par 100 kilogrammes, réduisaient dans une trop forte proportion la marge des bénéfices qu'une industrie nouvelle doit présenter pour compenser les chances contraires que sa nouveauté lui fait courir. Depuis lors, il est vrai, les droits ont été abolis; mais la Société de Puteaux était dissoute depuis plusieurs années, et des travaux d'un autre ordre ne nous ont plus permis de revenir à ses projets.

Nous avons hâte maintenant de terminer cet exposé préliminaire et d'entrer en matière. Nous décrirons d'abord nos procédés et appareils; nous présenterons ensuite les résultats de notre expérimentation en ce qui concerne la force de production des appareils, le travail qu'ils consomment, les moyens de surveiller les réactions, etc.

CHAPITRE II.

DESCRIPTION DES OPÉRATIONS ET DES APPAREILS.

Notre fabrication comporte cinq opérations principales :

1° Réaction fondamentale entre le sel dissous, l'ammoniaque et l'acide carbonique ;

2° Filtration et lavage du bicarbonate de soude précipité ;

3° Torréfaction de ce sel, nécessaire pour le transformer en carbonate neutre et sec, et acide carbonique ;

4° Traitement des liquides filtrés, ayant pour but d'en extraire l'acide carbonique et toute l'ammoniaque ;

5° Production simultanée de la chaux, destinée à révivifier l'ammoniaque, et de l'acide carbonique que l'usine exporte dans le carbonate de soude.

A chacune de ces opérations correspondent des appareils spéciaux, les *absorbeurs*, les *centrifuges*, les *torréfacteurs*, les *distillateurs*, le *four à chaux*. Nous ferons tous nos efforts, dans la description qui va suivre, pour ne pas fatiguer l'attention par des détails de mécanisme ou de construction : nous ne chercherons qu'à exposer clairement le jeu de nos appareils et les conditions de leur fonctionnement. On trouvera peut-être cette partie de notre travail trop développée, mais nous ferons observer à ce sujet que, s'il suffit de mentionner l'emploi des moyens connus, ceux qui sont entièrement nouveaux ne peuvent être compris sans renseignements sur leur construction.

PREMIÈRE OPÉRATION.

L'eau salée, l'ammoniaque et l'acide carbonique sont mis en présence dans une série de cylindres horizontaux, C_1, C_2, C_3,... C_7, *fig.* 1 (*Pl. I*), dits *absorbeurs*, disposés en cascade, communiquant par de larges tubulures laté-

rales, traversés par des agitateurs et parcourus en sens contraire par les liquides et les gaz. Les dimensions et le nombre de ces cylindres dépendent de l'importance qu'on veut donner à l'usine ; nous en supposerons sept. L'eau salée est versée continuellement dans l'absorbeur C_1 par un tuyau coudé aboutissant en *a* ; l'ammoniaque, dissoute dans de l'eau salée, arrive dans C_2, en *b* ; les gaz du four à chaux viennent dans C_4, en *c* ; ils sont produits par un four coulant et contiennent de 28 à 30 pour 100 d'acide carbonique ; l'acide carbonique fourni par la torréfaction du bicarbonate de soude pénètre dans C_7, par la tubulure *d*. Ainsi, de l'eau salée pure rencontre d'abord, en C_1, le courant de gaz inertes fournis par le four, dépouillé en grande partie de son acide carbonique. Sa fonction principale dans cet absorbeur est de laver les gaz, en leur enlevant l'ammoniaque qu'ils ont entraînée. En C_2, le liquide se charge d'ammoniaque, et prend son maximum d'énergie absorbante à l'égard de l'acide carbonique étendu dans l'atmosphère intérieure ; la *carbonatation*, commencée en C_2, se continue par les même moyens en C_3 et C_4. Les liquides rencontrent ensuite, en C_5, C_6 et C_7, l'acide carbonique, à peu près pur, produit par la torréfaction. Tout ce travail est parfaitement méthodique : en effet, tant par le fait de la marche inverse des liquides et des gaz que par le choix des points où ceux-ci pénètrent dans la série, les liquides ammoniacaux rencontrent des gaz plus riches en acide carbonique à mesure qu'ils avancent et qu'ils perdent leur force d'absorption. Ils ne sortent enfin qu'après avoir été saturés par une agitation prolongée dans une atmosphère d'acide carbonique pur.

Décrivons maintenant l'un de nos absorbeurs :

Fig. 2, coupe verticale par l'axe ;

Fig. 3, plan ;

Fig. 4 et 5, coupes perpendiculaires à l'axe ;

Fig. 6 et 6 *bis*, assemblage des pièces composant un agitateur.

Un absorbeur se compose d'une enveloppe cylindrique en tôle, de 1 mètre de large sur 4 mètres de long, formée par la réunion de deux demi-cylindres *mm*, *nn*, assemblés au moyen de cornières et de boulons, et d'un agitateur consistant en un arbre BB chargé de palettes en bois parallèles à l'axe, et animé d'un mouvement de rotation (45 tours).

Au début de notre installation à Puteaux, nous espérions réaliser l'absorption de l'acide carbonique, en présentant aux gaz des surfaces multipliées, incessamment mouillées par les liquides. A cet effet, nous avions chargé un axe traversant l'absorbeur d'un grand nombre de disques verticaux, dont toutes les parties, tour à tour immergées dans le liquide qui remplissait à moitié l'appareil, le portaient ensuite, en couche mince, au contact des gaz; une telle disposition devait coûter très-peu de travail mécanique. L'expérience nous fit bientôt voir que, toutes choses égales d'ailleurs, l'agitation du liquide jouait un rôle prépondérant dans l'absorption, et nous fûmes conduits à imprimer une plus grande vitesse à nos arbres. Mais, en même temps, nous reconnûmes que les moyens d'attache des disques devenaient alors insuffisants, et que, soit pour ce motif, soit pour faciliter les nettoyages, il devenait indispensable de modifier profondément l'appareil : nous résolûmes d'opérer franchement la multiplication des surfaces par une violente agitation. Nos anciens agitateurs, débarrassés des disques, furent armés de palettes en bois fouettant le liquide et l'éparpillant à l'infini dans l'atmosphère gazeuse, effet que l'on se représentera bien en considérant ce qui se passe derrière une roue de bateau à vapeur. Nos prévisions ayant été confirmées par l'expérience, nous avons adopté ce système, d'ailleurs préférable sous le rapport de la solidité et de la simplicité. L'agitateur est formé de deux systèmes semblables de palettes : l'arbre BB porte deux manchons en fonte, *aa*, *a'a'*, sur lesquels est rivé un cy-

lindre en tôle *bb* concentrique ; ce cylindre porte quatre disques, *cc*, $c'c'$, $c''c''$, $c'''c'''$; les extrémités des palettes sont assemblées d'une part sur *cc*, $c'c'$, d'autre part sur $c''c''$, $c'''c'''$; elles y sont solidement maintenues : 1° par une cornière circulaire *ii* rivée sur chaque disque ; 2° par un cercle en fer *k*, composé de quatre arcs qu'on peut serrer à volonté, et qui embrasse extérieurement toutes les palettes ; 3° par des équerres en fer rivées sur les disques, qui les serrent latéralement. Quatre palettes en fer *h* sont rivées directement sur les disques par des retours d'équerre ; elles dépassent en largeur les autres palettes qui sont en bois, et ont pour fonction, tout en contribuant à l'agitation, de racler les croûtes de bicarbonate qui tendent à se former principalement sur le demi-cylindre supérieur. Ainsi établi, l'agitateur entier forme un système très-solide ; le poids des disques et palettes porte sur un cylindre creux doué d'une grande résistance à la flexion, et l'arbre n'est chargé que vers les extrémités du cylindre, c'est-à-dire dans le voisinage des paliers placés au dehors.

Au milieu du cylindre, entre les deux systèmes de palettes, existe un intervalle libre où nous logeons une cloison représentée *fig.* 5. Chaque cylindre est ainsi décomposé en quelque sorte en deux absorbeurs, ce qui rend plus méthodique encore le travail de la série entière. Dans les appareils installés à Puteaux, les paliers étaient appliqués contre les fonds des cylindres ; c'était un très-grave défaut : les liquides projetés du dedans se frayaient des chemins entre l'arbre et ses coussinets ; nous perdions par là de notables quantités d'ammoniaque. Il aurait fallu éloigner les paliers de 12 à 15 centimètres des fonds, boucher le jeu entre les fonds et l'arbre avec des cuirs emboutis appliqués extérieurement, et enfin garantir ces endroits des projections en plaçant au-dessus un toit conique *pp*, rivé sur l'enveloppe, et en enfilant sur l'arbre un petit disque *qq* (*fig.* 6).

La communication entre les absorbeurs est établie par de larges tubulures de fonte t (*fig.* 1), réunies par des tuyaux de caoutchouc et livrant passage à la fois aux liquides et aux gaz. Elles sont placées sur les côtés des enveloppes pour ne pas gêner les transmissions de mouvement. Chaque tubulure est rivée seulement sur le demi-cylindre inférieur; elle porte un regard ordinairement tamponné, servant au décrassage des tubulures pendant le courant du travail. La tubulure du dernier cylindre conduit les liquides, par un tuyau de caoutchouc, dans un réservoir.

Les tubulures par lesquelles l'eau salée, l'ammoniaque et le gaz pénètrent dans la série sont fixées à la partie supérieure des absorbeurs; elles sont reliées aux tuyaux correspondants par des tuyaux de caoutchouc qui présentent un double avantage : d'abord leur élasticité dispense d'une précision mathématique dans les agencements; puis ils se prêtent parfaitement à une grande rapidité de manœuvre, quand il s'agit de démonter leurs joints ou de les refaire.

Chaque absorbeur est surmonté d'une rigole en bois ff, alimentée constamment d'eau fraîche, et la déversant sur l'arête supérieure de l'appareil. L'eau se divise en deux nappes qui embrassent l'absorbeur et tombe dans un bassin en zinc (*fig.* 5). Des planches s, convenablement inclinées, ramènent sur le demi-cylindre inférieur l'eau distraite de sa route par les cornières. Des robinets commandent la distribution dans les rigoles; celles-ci, en effet, doivent être alimentées en raison de la chaleur développée dans chaque absorbeur : nous recommandons un refroidissement énergique comme une nécessité absolue de la réussite des réactions. Les eaux de puits sont préférables à celles des rivières trop chaudes en été : le voisinage d'eaux souterraines abondantes est donc une condition première de l'installation d'une usine. On en trouvera dans une foule de localités, en

forant des puits jusque dans les couches perméables abreuvées par un cours d'eau.

Avec l'acide carbonique du four à chaux, nous introduisons dans nos absorbeurs, de C_4 à C_1, une masse considérable de gaz inertes, qui, malgré leur lavage en C_1, entraînent au dehors des quantités très-notables d'ammoniaque : il est indispensable de recueillir cet alcali. A cet effet, nous jetons le courant gazeux dans une tour en maçonnerie de briques, revêtue de ciment, remplie de fragments de coke, *fig.* 7 (*Pl. I*). Pendant que les gaz y cheminent de bas en haut, de l'eau incessamment projetée à la surface du coke découle en sens inverse, finit par tomber dans une petite cuve *c* servant de fermeture hydraulique, et passe de là par un trop-plein dans un réservoir D. Si l'usine met en œuvre du sel, l'eau recueillie sera employée à sa dissolution, et l'ammoniaque condensée fera ainsi retour à la fabrication : si l'on traite de l'eau salée d'une mine, on la fera d'abord passer dans la tour. Dans les deux cas, il convient d'abandonner au repos, pendant quelques heures, la dissolution salée avant de la distribuer aux appareils; elle dépose alors des carbonates de chaux et de magnésie précipités par le carbonate d'ammoniaque. L'inconvénient d'employer de l'acide carbonique étendu dans des gaz inertes est compensé, comme on le voit, par un avantage sensible, celui de débarrasser les dissolutions de la majeure partie de la chaux et de la magnésie qu'elles renferment.

Des grilles en bois, étagées dans la tour, la divisent en autant de compartiments ayant chacun deux portes pour la vidange et le remplissage. Nous évitons ainsi un excès de charge sur une grille unique, et nous facilitons le renouvellement du coke dont les interstices seraient, à la longue, bouchés par des incrustations calcaires. Ce n'est guère, d'ailleurs, que dans le compartiment inférieur qu'il faut

surveiller les encrassements : à Puteaux, il nous suffisait d'y changer le coke une fois en six mois.

La distribution de l'eau, au haut de la tour, peut être obtenue de diverses façons : par exemple, en donnant un mouvement de rotation à un vase *b*, muni de deux tubes *mm* percés de trous et alimenté par un tuyau *a* ; la tour est fermée par un couvercle en tôle relié à la maçonnerie par du bitume.

Voyons maintenant comment nous provoquons la circulation des masses gazeuses. Nous chargeons de ce soin un ventilateur puissant, *aspirant* les gaz à l'issue de la tour et les rejetant dans l'atmosphère, et nous nous attachons à étendre son action, au delà de la tour et des absorbeurs, dans tous les appareils de l'usine d'où l'ammoniaque tend à s'exhaler; notre but n'est pas seulement de forcer les gaz à circuler, mais encore, et surtout, de maintenir partout où cela est possible une pression inférieure à celle de l'atmosphère, en sorte que, si une communication vient à se produire quelque part, par suite de l'imperfection de quelque joint, entre le dedans des appareils et le dehors, nous n'ayons à craindre qu'une rentrée d'air sans inconvénient sensible, mais jamais une sortie de gaz plus ou moins chargés d'ammoniaque : le contraire aurait lieu si les gaz étaient foulés à l'aide de pompes ou de toute autre machine. Nous attachons une très-grande importance à cette aspiration générale de notre ventilateur, car nous sommes persuadés que nous lui devons, en grande partie, d'avoir évité les pertes d'ammoniaque qui ont fait échouer les essais de fabrication tentés avant nous.

Pour achever la description de notre première opération, il nous reste à envisager le cas où quelque accident survenu à un absorbeur oblige à suspendre son fonctionnement. Les réparations des appareils mécaniques se prolongent bien souvent : ne pouvant admettre que la série entière fût condamnée au repos pendant leur durée, nous avons dû prendre

nos dispositions pour distraire rapidement l'un des absorbeurs, en ne suspendant le travail des autres que pendant le temps employé à sa séparation. Reportons-nous à la *fig.* 1 : les tuyaux qui apportent l'eau salée, l'eau ammoniacale, les gaz du four et ceux de la torréfaction, sont tous branchés sur deux absorbeurs voisins, en a et a', en b et en b', en c et c', en d et d'. Quand les sept appareils travaillent, les branchements a', b', c', d' sont aveuglés. Un des absorbeurs portant un des branchements a, b, c ou d en activité, par exemple C_4, doit-il être séparé? on arrête toute la série, on suspend les écoulements et le mouvement du ventilateur; puis on aveugle le joint en c; on découvre celui en c' et on procède à la séparation de C_4. A cet effet, *fig.* 8 (*Pl. I*), on retire les tuyaux de caoutchouc de C_4 des deux tubulures t_3 et t_5 de C_3 et C_5, et on réunit celles-ci par un canal de même diamètre tenu en réserve. Pendant cette opération, l'agitation étant suspendue dans tous les appareils, les liquides cessent de couler par les tubulures; on n'a donc pas à craindre d'en perdre : lorsque C_3 et C_5 sont reliés, on remet tout en marche. L'emploi des tuyaux de caoutchouc accélère singulièrement ces manœuvres, et c'est principalement pour ce motif que nous les avons adoptés; ajoutons que leur souplesse permet de détruire les encrassements, par des pressions en divers sens, sans aucun démontage.

Afin de ne pas changer les allures de la fabrication par la suppression d'un absorbeur, il est nécessaire, au moment de l'installation d'une usine, d'augmenter d'une unité le nombre des absorbeurs fixé pour une série, en vue d'une production donnée. Il ressort de là qu'il y aura avantage à faire entrer dans une série le plus possible d'appareils; leur nombre n'est limité, en réalité, que par la nécessité de faire sentir l'aspiration du ventilateur au delà du dernier, jusque dans les torréfacteurs. Plus les communications latérales seront larges, plus il sera permis de les multiplier : on

pourrait certainement en admettre une dizaine, avec des tubulures de 30 centimètres de diamètre.

DEUXIÈME OPÉRATION. — *Filtration.*

Nous avons dit que la filtration du bicarbonate est exécutée par les centrifuges en usage dans les sucreries. Pour adapter ces appareils à leur nouvel emploi, nous avons dû prendre diverses mesures que nous allons indiquer :

1° Nous proscrivons le cuivre de toute partie du centrifuge que les liquides ammoniacaux peuvent atteindre; nous ne conservons que le bronze des coussinets des arbres.

2° Les cristaux de sucre sont assez gros pour être retenus par une toile métallique; mais notre précipité est tellement fin, que l'emploi d'une toile en chanvre très-serrée est indispensable : la *fig.* 11 (*Pl. I*), coupe partielle du tambour mobile, montre le mode de fixation de notre toile : *aa*, enveloppe de forte tôle, constituant le tambour; *bb*, toile métallique en fil de fer étamé, séparée de *a* par une spirale de gros fil de fer; *cc*, toile de chanvre tendue sur *b*; ses bords sont fixés sur le fond et sur le rebord du tambour par des cercles en fer *dd'*, composés de deux ou trois arcs et serrés par des boulons *ee'*; les boulons du cercle inférieur sont prisonniers dans le fond du tambour, afin que celui-ci puisse rester en place dans son enveloppe en fonte quand on change la toile.

3° Il ne nous convenait pas d'alimenter le centrifuge, comme dans les sucreries, en répandant les matières sur le cône du tambour; nos liquides, dépourvus de viscosité, étaient projetés en partie hors de l'appareil. La rotation provoque un courant d'air passablement fort, entrant au centre du tambour et rejeté à sa circonférence : les fabricants de sucre n'y trouvent aucun inconvénient; mais pour nous, c'était la cause d'une déperdition très-sensible d'ammoniaque. On voit que nous avions à résoudre un problème

assez difficile : alimenter, sans projections, un tambour tournant dans une enveloppe fermée de toute part. Voici la solution à laquelle nous nous sommes arrêtés.

Le mélange de liquide et de bicarbonate est introduit dans le tambour, que nous supposerons lancé, par un tube tt' (*fig.* 9) en fer creux, de 2 centimètres de diamètre extérieur, animé dans le sens vertical d'un mouvement alternatif de va-et-vient tel que son extrémité t', recourbée et rétrécie, projette successivement le liquide en chaque point de la hauteur de la toile. L'extrémité supérieure de tt' est coudée pour recevoir un caoutchouc qui lui apporte les matières d'un réservoir R. Le bicarbonate déposé sur la toile y forme une succession de couches très-minces qu'on ne peut mieux comparer qu'à un large ruban embobiné à rebours sur une broche cylindrique. Le chargement est continu et *parfaitement équilibré*, ce qui est la condition essentielle de bonne marche d'un centrifuge. Mais il est nécessaire que l'orifice du tube ne débite pas plus de liquide que la toile n'en peut filtrer dans un temps donné : autrement on aurait à redouter des déplacements de la masse liquide dans le tambour, et par suite des vibrations qui ne seraient pas sans danger, au moins pour la conservation du bon état de l'appareil. Quand le tambour est assez chargé, c'est-à-dire quand la couche de bicarbonate arrive à 1 centimètre du rebord m, on arrête l'alimentation et on adapte le caoutchouc à un tube voisin qui apporte à tt' l'eau de lavage contenue dans un réservoir S. La distribution recommence, et le bicarbonate se lave par *déplacement successif*. L'eau pure employée dans cette opération dissout du bicarbonate ; de là une perte qu'il importe de diminuer le plus possible : à Puteaux, les liquides sortant du centrifuge pendant le lavage étaient divisés en deux parts égales : la première allait rejoindre la masse des liquides filtrés ; la deuxième était réservée pour commencer le lavage d'un chargement suivant. Une *turbinée* (nom donné

par nos ouvriers à un chargement) pesait 60 kilogrammes, dont 48 bicarbonate, $NaO, 2CO^2, HO$, et 12 eau interposée. Le lavage, commencé avec 20 litres provenant du précédent, était continué avec 20 autres litres d'eau pure, sur lesquels 12 demeuraient dans le bicarbonate. En réalité donc, la perte de bicarbonate dissous était le poids qui s'en peut dissoudre dans 8 litres, c'est-à-dire $0^{kil},8$, ce qui faisait, sur 48 kilogrammes, 1,75 pour 100.

Nous adaptons sur le rebord de l'enveloppe, dressé à cet effet, un couvercle en fonte (*fig.* 9 et 10) composé de deux parties : l'une *rr*, fixée par des boulons prisonniers dans l'enveloppe; l'autre *ss*, mobile autour de charnières *k*, et pouvant être serrée sur la première par trois boulons à rotule; c'est la porte par laquelle se fait la vidange du tambour. La partie fixe *rr* est percée de deux trous, l'un pour le passage de l'arbre, l'autre pour celui du tube distributeur. Un large orifice, pratiqué sur *ss* et bouché par un tampon ou une lame de verre, permet à l'ouvrier de surveiller le chargement. Ainsi nous réalisons la fermeture de l'enveloppe pendant la marche du tambour. Ce n'est pas tout : en prévision des fuites d'air par les joints, nous rapportons sur le canal T, par lequel s'écoulent les liquides filtrés, une pièce en fonte contenant une soupape *p* que l'embrayage du centrifuge ouvre et que le débrayage ferme. Une tubulure *v* reçoit un tuyau aboutissant au bas de la tour à coke. L'aspiration du ventilateur agit donc dans le centrifuge dès qu'il est en marche; ici encore nous pouvons avoir des rentrées d'air, mais non des exhalaisons d'ammoniaque.

4° La place naturelle des absorbeurs et des centrifuges est au rez-de-chaussée; il faut donc élever les liquides sortant des premiers pour les conduire dans les seconds. A Puteaux, nous avions placé au fond du réservoir qui recevait les produits des absorbeurs une petite pompe centrifuge semblable à un ventilateur à air; l'ouvrier chargé de

la filtration l'embrayait chaque fois qu'il avait à remplir l'un des deux centrifuges que nous possédions. Le vase R figuré dans notre dessin n'existait pas; le tuyau de la pompe aboutissait entre les deux centrifuges et desservait l'un et l'autre alternativement. Ce petit appareil est recommandable, dans l'espèce, sous deux rapports : d'abord, il délaye parfaitement le précipité dans le liquide et l'y met en suspension, ce qui assure le bon service du tube distributeur; ensuite, on n'a pas à craindre avec lui les encrassements auxquels d'autres appareils, tels que les pompes, seraient assujettis. Nous l'emploierions encore dans une installation importante; seulement nous lui donnerions une marche continue, et nous dirigerions les liquides dans un canal circulaire longeant horizontalement, à hauteur convenable, la rangée des centrifuges. Ce canal aurait un trop-plein pour renvoyer l'excès des liquides dans la cuve des absorbeurs, un agitateur à mouvement lent pour tenir le bicarbonate en suspension, et des tubulures pour l'alimentation de chaque centrifuge.

5° Les liquides filtrés entraînent quelquefois du bicarbonate, soit quand une toile vient à se trouer, soit lorsqu'un ouvrier négligent laisse arriver le chargement jusqu'à l'extrême bord du tambour; il faut les laisser reposer avant de les livrer aux distillateurs. Pour cela, on leur fait parcourir une série de trois ou quatre cuves fermées par des couvercles; ils se clarifient pendant ce trajet.

Quand les réactions dans les absorbeurs se sont effectuées complétement avec les proportions voulues de matières, la filtration du précipité ne laisse rien à désirer, et le bicarbonate extrait des centrifuges est bien ressuyé : il tombe en poudre sous les raclettes. Si, au contraire, la réaction fondamentale n'est pas achevée, soit que l'acide carbonique ait manqué, soit que la durée du travail ou l'agitation n'ait pas été suffisante, la filtration est lente et pénible : le précipité contient trop d'eau, et se change en pâte dès qu'il est

manié. Nous signalons ces observations à cause de l'intérêt qu'ont les fabricants à connaître tous les signes d'un bon travail.

TROISIÈME OPÉRATION. — *Torréfaction.*

Introduire le bicarbonate à l'extrémité d'un cylindre fixe, horizontal, dans lequel se meuvent des lames héliçoïdales chargées de retourner les matières et de les conduire à l'autre extrémité ; appliquer un chauffage extérieur pour provoquer la décomposition du bicarbonate ; recueillir, d'une part le carbonate neutre formé, d'autre part les vapeurs d'eau et l'acide carbonique, telle est en quelques mots notre troisième opération. Ainsi résumée, elle paraîtra simple ; sa mise en pratique a été cependant pour nous une source de difficultés et de modifications d'appareils, qui ont souvent arrêté la marche de notre usine.

Les *fig.* 12, 13, 14 (*Pl. II*) représentent la coupe longitudinale d'un torréfacteur et de sa maçonnerie, une coupe transversale par le milieu de l'appareil, une seconde coupe transversale vers son extrémité antérieure montrant le distributeur du bicarbonate et le condenseur des vapeurs d'eau. Une enveloppe cylindrique en tôle de 8 à 10 millimètres, de 1 à $1^{m},10$ de diamètre, de 4 à $4^{m},5$ de long, fermée par deux fonds plats en même tôle, est placée au-dessus d'un foyer, à une distance d'environ 2 mètres, assez grande pour que le rayonnement direct ne puisse produire des coups de feu. Les gaz de la combustion s'élèvent dans l'espace circulaire compris entre le cylindre et la voûte de la maçonnerie, et descendent par un carneau C muni d'un registre dans un canal général des fumées. Dans l'intérieur du cylindre se meuvent (sept ou huit tours par minute), autour de son axe géométrique, trois fortes lames héliçoïdales qq, q_1q_1, q_2q_2 en fer forgé de 20 centimètres de large ; de mètre en mètre elles sont rivées sur des pattes portées par trois cercles f ; leurs extrémités sont rivées sur des

manchons en fonte, *mm'*, calés sur des bouts d'arbre *pp'*; ceux-ci reposent sur des paliers extérieurs : l'un d'eux porte l'engrenage de commande. Pour fermer le jeu qui existe entre eux et les fonds du cylindre, on rapporte sur ces fonds des manchons en fonte *nn*, *n'n'*, formés de deux parties symétriques juxtaposées.

Le bicarbonate est introduit par un distributeur composé : 1° d'un moyeu en fonte hexagonal *aa*, portant six petites palettes rectangulaires en tôle, et calé sur un arbre qui est mû par une roue à rochet : le mouvement de cette roue doit pouvoir être réglé à volonté; 2° d'une enveloppe en fonte *cc*, *bb*, dont la surface intérieure s'ajuste d'aussi près que possible sur les arêtes extérieures des palettes, et qui est composée de deux parties : l'une *bb*, porte une trémie où l'on verse le bicarbonate; l'autre *cc* est venue de fonte sur une pièce *dd* qui repose sur un cadre en fonte, lequel est rivé sur le torréfacteur; en sorte que la pièce *dd* et le cadre forment un large canal rectangulaire, par lequel le bicarbonate, échappé des palettes, passe pour tomber dans le torréfacteur.

La pièce *dd* est en communication, par un coude, avec un large tuyau HH, entouré d'une chemise où circule de l'eau froide, et faisant fonction de condenseur des vapeurs d'eau. Celles-ci contiennent de petites quantités d'ammoniaque; on les emploiera donc, soit à dissoudre du sel, soit à étendre au point voulu la dissolution saturée (trop concentrée) extraite de la mine. L'acide carbonique froid est dirigé vers les absorbeurs. On remarquera que le condenseur est large, voisin de l'orifice de sortie des gaz; qu'il porte, ainsi que la pièce *dd*, des regards o'', o', o pour les nettoyages, et qu'ainsi toutes les dispositions sont prises pour assurer les circulations.

La trémie doit toujours contenir une certaine provision de bicarbonate, afin que la communication entre les gaz du torréfacteur et l'atmosphère soit interceptée. Quand o

sel est bien ressuyé, le distributeur fonctionne parfaitement; mais s'il tombe en pâte sous les doigts, il tend à adhérer aux palettes; celles-ci se vident incomplétement, et bientôt le distributeur encrassé ne débite plus rien : il faut arrêter son mouvement et décrasser les palettes par la trémie à mesure qu'une rotation ménagée fait apparaître leurs deux faces. Le distributeur s'encrasserait encore si on le laissait rempli pendant un arrêt trop prolongé du torréfacteur : la chaleur durcirait le bicarbonate au point d'occasionner des ruptures dans les mécanismes à la reprise de la marche; en pareil cas, on n'arrête qu'après la vidange complète du distributeur, et pour empêcher l'accès de l'air, on ferme le fond de la trémie avec une plaque de tôle lutée avec du bicarbonate. C'est en vue d'accidents de ce genre que nous avons placé notre distributeur sur un prolongement du torréfacteur en dehors de la maçonnerie.

La position de l'orifice d'alimentation montre assez que les matières cheminent de l'avant à l'arrière; elles sont finalement chassées par les hélices dans une caisse cylindrique en tôle D, communiquant par un coude en fonte avec le torréfacteur, de la contenance de 100 kilogr. de carbonate environ. Cette caisse a une porte en fonte *r*, à charnières, serrée par des boulons à rotule sur un cadre en fonte raboté : elle est entourée d'une substance peu conductrice, afin que la chaleur du carbonate s'y conserve et s'oppose aux condensations d'eau. Grâce à ces dispositions, la vidange peut être exécutée dans un temps très-court, et la pureté de l'acide carbonique produit s'en ressent à peine.

Notre torréfacteur ne contient jamais beaucoup de matière; celle-ci est d'ailleurs peu conductrice. Les tôles exposées au rayonnement direct ne sont donc pas, comme celles d'une chaudière à vapeur, garanties des variations trop subites de température par une masse intérieure capable d'absorber la majeure partie de l'excès de chaleur; de

là une fatigue extrême de l'enveloppe et sa prompte détérioration : la négligence d'un chauffeur pourrait même occasionner la fusion du carbonate dans le torréfacteur. Il n'y a qu'un moyen d'éviter de si graves inconvénients : il faut que le flux de chaleur demeure constant. L'un de nous a décrit dans un Mémoire spécial un appareil thermorégulateur qui trouve ici une de ses applications les plus nécessaires. Nous rappellerons qu'il gouverne la combustion en réglant l'admission de l'air dans le foyer. La porte du cendrier est fermée, et ne s'ouvre que pour la vidange des cendres; l'air arrive sous la grille par un canal spécial dont l'orifice à l'air libre porte une soupape que le thermorégulateur seul est chargé de manœuvrer. Le mouvement de celui-ci est dû aux dilatations et contractions de l'air emprisonné dans un réservoir soumis aux variations de la température qu'on veut régler. Dans le torréfacteur à soude ce réservoir est un tube en fer, placé en *ll*, dans le cylindre même, dont la moitié supérieure doit être faite légèrement elliptique pour le recevoir. Le thermorégulateur est réglé de manière que les gaz aient, à l'issue du torréfacteur, une température d'environ 280 degrés.

Un autre effet de la chaleur dont il faut se garantir est la dilatation des tôles, qui ne manquerait pas de dégrader en peu de temps la maçonnerie si les deux extrémités du cylindre y étaient engagées à la fois. En prévision de ces effets, nous isolons le torréfacteur de l'arrière du fourneau, en lui faisant traverser une voûte circulaire qu'il ne touche pas; et pour remplacer l'appui que nous lui ôtons, nous lui donnons six oreilles *vv*, *fig.* 13 (*Pl. II*), reposant dans des niches pratiquées dans la maçonnerie, à la naissance de la grande voûte : des plaques de fer sont interposées entre les oreilles et les niches pour faciliter les glissements. De plus, nous relions les faces d'arrière et d'avant du fourneau par des fers à T et des boulons; enfin, nous donnons à la caisse de sortie des pieds à roulettes, afin qu'elle puisse

suivre le torréfacteur dans ses mouvements d'avance et de recul.

Il est impossible qu'un torréfacteur soit un vase absolument clos : la trémie, la porte de sortie, les bouts d'arbres établissent quelques petites communications avec l'atmosphère ; pour éviter les fuites, nous étendons jusqu'au torréfacteur l'aspiration du ventilateur : mais une aspiration trop énergique ferait rentrer beaucoup d'air par les fissures, et la pureté de l'acide carbonique en serait diminuée. Nous sommes parvenus à la modérer, à la maintenir constante et telle que la pression dans le torréfacteur fût, de 1 à 2 millimètres d'eau seulement, inférieure à la pression atmosphérique, au moyen d'un gazomètre placé sur le parcours du tuyau d'évacuation de l'acide carbonique. Ce gazomètre est représenté par la *fig.* 15 (*Pl. II*) : l'acide carbonique y pénètre par un tuyau *a*, et s'en échappe par un autre *b*. La cloche, suspendue à un balancier, est équilibrée de manière que le niveau intérieur de l'eau dépasse de 2 millimètres le niveau extérieur. Supposons la cloche au haut de sa course ; le ventilateur aspirant le gaz par le tuyau *b*, elle descendra, car le débit du torréfacteur ne suffira pas à l'appel énergique par le tuyau *b*; mais si l'orifice de sortie diminue graduellement, à mesure que la cloche baisse, un moment viendra où, la perte et le gain de gaz étant égaux, la descente cessera et l'équilibre sera produit. C'est à la cloche elle-même que nous confions le soin de régler l'orifice, en suspendant au centre de sa calotte un long cône engagé dans un trou rond percé dans une plaque qui termine le tuyau *b*. Ce régulateur avait, à Puteaux, un volume de 1 mètre cube : jamais il n'a été en défaut. Grâce à lui, l'acide carbonique des torréfacteurs ne contenait généralement que 5 à 8 pour 100 d'air.

La forme sous laquelle le carbonate de soude torréfié se présente varie selon l'humidité du bicarbonate. Celui-ci est-il bien ressuyé ? le carbonate est en poudre ; retient-il

trop d'eau? le carbonate est en petites boulettes d'autant plus grosses que l'humidité du bicarbonate était plus grande. Ainsi, dans l'atelier de la torréfaction, aussi bien que dans celui des centrifuges, il y a des signes qui accusent la marche des réactions dans les absorbeurs. Hâtons-nous d'ajouter que nous avons d'autres moyens de contrôle, dont il faut user en temps utile, avant que l'imperfection du travail soit révélée par les centrifuges ou les torréfacteurs.

QUATRIÈME OPÉRATION. — *Distillation.*

Les liquides filtrés contiennent du sel marin non décomposé, du chlorhydrate et du bicarbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on en verse quelques litres dans un ballon et qu'on leur applique une chaleur graduelle, on obtient d'abord un dégagement d'acide carbonique sensiblement exempt d'ammoniaque; celle-ci n'apparaît que très-tard quand la température approche de 100 degrés : puis elle distille avec le reste d'acide, et se condense avec les vapeurs d'eau. Mais alors la proportion d'acide carbonique est devenue trop faible pour constituer même un protocarbonate. Cette expérience montre qu'une distillation bien entendue des liquides peut fournir une quantité très-notable d'acide carbonique pur, gaz trop précieux dans notre fabrication pour qu'aucune source en soit négligée. Nous avons en conséquence fractionné notre opération en trois temps : 1° distillation de l'acide pur, 2° distillation du reste d'acide mêlé d'ammoniaque, 3° distillation finale de l'ammoniaque après son déplacement par la chaux.

Rejetant, dès le début de nos travaux, toute application directe d'un foyer à des appareils distillatoires, à cause de l'abondance des dépôts qui se formeraient surtout dans la troisième opération, nous n'avons voulu chauffer qu'avec de la vapeur empruntée à un générateur ordinaire.

La première distillation, la seconde et le traitement par

là chaux ne nous ont pas offert de difficulté; mais la dernière distillation nous a présenté un obstacle très-grave, dont on se formera quelque idée en songeant que nous avions à distiller d'une manière continue, et jusqu'à la dernière trace d'ammoniaque, un liquide contenant des matières telles que la chaux en excès, le sable et les silicates contenus dans le calcaire employé, et qui devait à la présence de la chaux la propriété de produire une énorme quantité de mousse.

La *fig.* 16 (*P. II*) représente le distillateur d'acide carbonique que nous appelons petit distillateur I;

La *fig.* 17 montre le distillateur d'acide et d'ammoniaque, dit petit distillateur II;

La *fig.* 18 fait connaître l'*appareil à chaux* où s'opère le traitement des liquides par cet alcali;

La *fig.* 19 représente l'appareil où se fait la distillation finale, c'est le grand distillateur;

La *fig.* 20 est l'un des *condenseurs* qui reçoivent et condensent les vapeurs d'eau et d'ammoniaque sortant du grand distillateur;

Enfin la *fig.* 21 est la coupe du condenseur de gaz ammoniac, dans lequel le gaz rencontre de l'eau salée et s'y dissout.

Abordons, en l'abrégeant le plus possible, la description de ces appareils.

Le petit distillateur I se compose de trois compartiments, que les liquides, arrivant par le tuyau *a*, suivant un mode continu et régulier, parcourent successivement de haut en bas, pendant que la vapeur, admise par le tuyau *v*, chemine en sens inverse; les cônes renversés *dd*, *d'd'*, *d''d''* ont pour effet de rabattre les gaz et vapeurs, et de les obliger à barboter dans les liquides. La quantité de vapeur est réglée de manière que la température varie entre 50 et 60 degrés dans le compartiment supérieur. L'acide carbonique produit se dégage par la tubulure U, et est dirigé dans le gazomètre régulateur.

Le petit distillateur II est entièrement semblable au premier; le jeu de la vapeur et du liquide y est le même : seulement le liquide est à la température d'ébullition dans tous les compartiments. Il consomme bien moins de vapeur que l'autre : dans celui-ci, en effet, il faut porter le liquide à 100 degrés; dans celui-là, il suffit de balayer simplement le reste d'acide carbonique. Les produits du n° II sont dirigés dans l'appareil à dissoudre le gaz ammoniac, *fig.* 21.

Le liquide passe ensuite, par le tuyau *c*, dans l'appareil à chaux. C'est un cylindre horizontal en tôle, formé par deux fonds plans boulonnés sur des cornières : les joints doivent être absolument étanches. Dans l'intérieur se meut lentement un arbre armé de palettes en fer; des boîtes à étoupe empêchent toute fuite de gaz ou de liquide. La chaux, en pâte épaisse, est distribuée par une vis horizontale (*fig.* 18 *bis*) tournant dans un canal *oo* rivé sur le cylindre; ce canal est alimenté par une trémie T remplie de pâte. La vitesse de rotation est variable; on la règle de façon à maintenir un excès de chaux dans le liquide. Un petit tube *t*, branché sur le tuyau de sortie, permet de soutirer des échantillons d'épreuve dont l'aspect seul fournit des indications suffisantes. Il n'y a pas lieu de se préoccuper des pertes d'ammoniaque par le canal et la trémie; la pâte de chaux est un obturateur parfait.

La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux dégage de la chaleur. Or le liquide entrant est déjà à la température d'ébullition; la réaction le fera donc bouillir dans l'appareil et provoquera une élévation de pression favorable aux fuites d'ammoniaque. On évitera cet inconvénient en arrosant le cylindre d'eau froide, selon le mode adopté pour les absorbeurs. Il ne faudrait pas considérer ce refroidissement comme représentant une perte de combustible, car la quantité de vapeur consommée par le grand distillateur exige dans tous les cas des appareils de condensation. La chaleur retranchée dans l'appareil à chaux

est simplement à déduire de celle qui passe dans les condenseurs, sans perte ni gain pour le fabricant.

La chaux, éteinte dans de grands bacs en bois, est tamisée sur des cribles en gros fils de fer à mailles d'un demi-centimètre.

Le liquide est déversé ensuite, par le tuyau *d*, dans le grand distillateur. Préoccupés outre mesure du besoin d'éviter les mousses, nous avions imaginé d'abord de faire circuler méthodiquement, dans des vases clos, la vapeur et le liquide, sous deux conditions : l'une, de multiplier les surfaces pour accélérer les échanges; l'autre, d'opérer par simple contact, sans barbotage, pour que la mousse n'eût point l'occasion de se former. Les appareils installés selon ces idées fonctionnaient parfaitement pendant quelque temps; mais bientôt les encrassements de sable, de chaux, etc., étaient tels et rendaient la distillation si capricieuse, que nous dûmes y renoncer. Abandonnant donc les circulations et les échanges tranquilles, nous résolûmes d'avoir recours à un barbotage violent, qui aurait au moins l'avantage de tenir les matières solides en suspension et de permettre leur évacuation; nous allions, il est vrai, nous trouver en face d'une énorme production de mousse, et cet inconvénient nous empêchait d'adopter un appareil que nous avions en vue, analogue, comme nos petits distillateurs, aux colonnes en usage dans les distilleries d'alcool. Comment compter, en effet, sur la régularité méthodique des circulations quand les liquides descendants seraient incessamment remontés, sous forme de mousse, par la vapeur. Nous nous rappelâmes alors comment on détruit la mousse du café, en la forçant à passer dans un cône renversé, et nous fîmes l'expérience suivante : nous lançâmes de la vapeur par un grand nombre d'orifices dans une cuve à moitié pleine de liquides pareils aux nôtres, et fermée par un couvercle qui portait un large cône; nous eûmes la satisfaction de constater que la vapeur ne projetait au dehors que quelques flocons d'écume, bien

que la cuve en fût remplie; nous n'hésitâmes plus à réaliser nos projets. Les *fig.* 22 et 23 (*Pl. II*) représentent une partie du distillateur que nous fîmes construire. Il était composé de sept compartiments semblables, superposés et réunis par des cornières et des boulons. La vapeur, réglée par un robinet, arrivait dans le compartiment inférieur par un tuyau *mm* coiffé d'un cône *pp*; ce cône, retenu au fond par des pattes et percé de trous de 1 $\frac{1}{2}$ centimètre vers son bord, faisait barboter la vapeur dans le liquide; celle-ci s'élevait dans le cône $p'p'$, où la mousse était détruite, était rabattue par le cône *qq* semblable à *pp*, barbotait de nouveau, et ainsi de suite. Les liquides cheminaient au moyen de tuyaux *rr*, $r'r'$, comme dans nos petits distillateurs; ils s'écoulaient finalement par un tuyau coudé *ss*, en prenant dans la branche la plus courte un niveau *v*, tel que *xy* fût égal à l'excès de pression dans le compartiment inférieur. Avec cet appareil, notre distillation devint parfaite, sous le double rapport de la régularité et du départ de l'ammoniaque. Mais la pratique devait encore nous montrer en lui deux inconvénients : d'abord le sable s'accumulait dans le coude du tuyau *s*, et y formait des obstrusions qui dérangeaient le jeu des circulations; le remède à cet accident consista à placer au coude une soupape fermée par un contre-poids : en la soulevant de temps à autre, on provoquait des chasses qui produisaient un nettoyage parfait. Ensuite nous dûmes constater qu'au bout de huit, dix, souvent quinze jours de fonctionnement continu et très-satisfaisant, la vapeur rencontrait des obstacles dans sa marche : il se formait évidemment des obstrusions intérieures. Nous fûmes assez surpris, la première fois que nos compartiments furent démontés à la suite d'un embarras dans leur marche. Autour de chaque cône se trouvaient des dépôts de sable dont la surface, *fig.* 23 (*Pl. II*), partant un peu au-dessous des trous et s'élevant vers la paroi, était d'une régularité parfaite. L'intérieur des cônes *p*,

l'extérieur des cônes *q* et les parois des compartiments étaient revêtus d'une couche blanche, dont l'épaisseur variait de 1 à 4 millimètres, et qui fut reconnue à l'analyse pour être du sulfate de chaux à peu près pur. Cette couche, s'étendant sur tous les trous des cônes, réduisait peu à peu leur section; de là les dérangements observés. Bien des fois nous avons dû démonter notre distillateur : nous avons toujours rencontré les mêmes faits, jamais d'obstrusion par la chaux, le sable ou des matières autres que le sulfate calcaire. C'est un inconvénient auquel les sels de mine donneront toujours lieu. Sans chercher à l'éviter, ce qui nous a paru impossible à obtenir à peu de frais, nous avons pris le parti de démonter nos compartiments tous les dimanches, pendant l'arrêt hebdomadaire de l'usine, nous promettant de prendre à l'avenir toutes nos dispositions pour faciliter le nettoyage intérieur de l'appareil. C'est dans ces idées que nous avons conçu le distillateur représenté par la *fig.* 19. L'enveloppe est tout entière formée de tôles rivées, sans joints; la division en compartiments est obtenue simplement par des tôles horizontales rivées sur l'enveloppe; chacune d'elles porte quatre cônes pour détruire la mousse, *fig.* 24 (*Pl. II*), coiffés de quatre autres pour rabattre la vapeur. Ceux-ci sont maintenus par des pattes à 5 ou 6 centimètres du fond, et laissent ainsi à la vapeur un large passage circulaire bien préférable à nos anciens trous sous le rapport des obstrusions. Chaque fond porte un trou d'homme, *fig.* 25 (*Pl. II*), d'une construction fort simple : une tôle verticale *aa*, de 20 centimètres de haut, est rivée sur le bord d'une ouverture elliptique pratiquée au milieu du fond; elle forme un large canal coiffé par un chapeau *bb* de forme semblable retenu par des pattes; il n'y a pas ici de joint à serrer ; tout ce qui peut arriver, c'est que la vapeur barbote autour du chapeau, ce qui ne présente aucun inconvénient. Lorsque des engorgements se manifesteront dans un tel distillateur, on

suspendra l'alimentation, on achèvera la distillation des liquides mis en œuvre. Après refroidissement, on y pénétrera par en haut, et on nettoiera successivement les compartiments dont l'accès aura été ouvert par le démontage des chapeaux. Mais il sera nécessaire de posséder deux appareils semblables, pour que le service de l'usine soit assuré.

Du distillateur s'échappe avec l'ammoniaque une grande quantité de vapeur qu'il faut condenser. La condensation donne du gaz ammoniac et de l'eau qui en est saturée : quel est le meilleur emploi à faire de l'un et l'autre? Envoyer l'ammoniaque liquide dans les absorbeurs, ce serait étendre les dissolutions salines au delà de la proportion convenable d'eau : la saler présente des inconvénients à cause des crasses du sel. Quant au gaz, on pourrait le livrer immédiatement aux absorbeurs; mais, d'après des expériences qui nous sont personnelles, chaque kilogramme de gaz ammoniac dégage de 470 à 490 calories en se dissolvant dans l'eau : il se produirait donc une élévation considerable de température dans des appareils où, nous l'avons dit, il est essentiel de maintenir un degré de chaleur aussi bas que possible. Pour tourner ces difficultés, nous prenons le parti de renvoyer dans le distillateur les eaux condensées; nous recueillons seulement le gaz, et nous le conduisons dans des cuves en tôle (*fig.* 21), où se rend aussi de l'eau salée claire, qui, devenue ammoniacale, est distribuée aux absorbeurs. L'opération générale étant comprise, revenons sur nos pas et examinons successivement les compartiments supérieurs du distillateur, les condenseurs de vapeur et l'appareil de dissolution.

Le distillateur a huit compartiments. Le plus élevé ne reçoit pas de liquides : il sert à purger la vapeur comme une hausse de chaudière; le second reçoit les eaux de retour des condenseurs, qui arrivent par le tuyau *cc*; dans le troisième tombent ces eaux partiellement distillées et les liquides traités par la chaux.

Passons à la condensation. Les produits de la distillation s'écoulent par un tuyau *ff* et se rendent dans un large canal en fonte G qui les distribue, à droite et à gauche, à des condenseurs dont l'un est représenté, *fig.* 20 (*Pl. II*) : les vapeurs sont admises par quatre branchements en fonte *hh* partant d'une tubulure *s* dans un espace annulaire compris entre deux cylindres de tôle concentriques, rivés en haut sur une couronne qui porte les branchements, boulonnés en bas sur une deuxième couronne *tt*; celle-ci est portée par quatre pieds dans un bassin de fonte; deux des pieds sont creux et remplissent l'office de conduits par lesquels les eaux condensées se rendent dans un tuyau *uu* placé sous le bassin et venu de fonte avec lui. *uu* est en communication avec un canal F, parallèle au canal G, qui reçoit les eaux de tous les condenseurs. Une enveloppe *rr* contient de l'eau froide, constamment renouvelée. Le canal F porte une tubulure, située en dessous, pour l'écoulement des eaux ammoniacales dans le distillateur, et une autre placée en dessus pour le dégagement du gaz.

L'appareil de dissolution se compose de deux grands vases en tôle M, M′ (*fig.* 21), communiquant par un large canal, munis d'agitateurs et plongés dans une enveloppe pleine d'eau froide. Le gaz arrive en M par la tubulure B en même temps que l'eau salée par le tube *aa*; l'un et l'autre passent ensuite en M′. Les surfaces des deux vases suffisent amplement à l'absorption intégrale du gaz. Le pouvoir absorbant de l'eau salée, peu différent de celui de l'eau pure, est loin d'être satisfait dans cette opération. En effet, nous nous sommes assurés que 100 parties d'eau, contenant 30 parties de sel pur, sont encore assez loin de la saturation, après avoir absorbé 30 parties de gaz ammoniac. Or, comme on le verra bientôt, il nous suffit que notre liquide se charge de 22 parties d'ammoniaque pour 100 parties d'eau réelle.

En terminant la description de tous les appareils consacrés à la distillation, nous ferons observer d'abord que tout

le travail y est continu; ensuite, que la production en acide carbonique et en ammoniaque caustique est en raison de la quantité de liquide fourni, au début de la série des appareils, au premier petit distillateur : on aura donc à veiller tout spécialement à la régularité de la distribution de ce liquide.

Nous ferons remarquer enfin qu'il est essentiel pour la régularité de l'opération que la vapeur soit fournie aux appareils sous une pression constante. Ce résultat peut être obtenu sans difficulté, à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère près, par un réservoir de détente imaginé par l'un de nous, et dont la description a été donnée dans les *Annales des Mines*.

CINQUIÈME OPÉRATION. — *Four à chaux.*

Les fours continus sont de deux espèces : dans les uns, le combustible est mêlé avec la pierre ; dans les autres, il est brûlé à part sur des grilles. Une courte discussion montrera que le second système nous offre des avantages difficiles à réaliser avec le premier. Il importe que les gaz du four soient, autant que possible, riches en acide carbonique; plus ils en contiennent, mieux est assurée la réaction dans les premiers absorbeurs : d'où résulte qu'il faut éviter, avec un soin égal, de donner trop d'air au combustible ou de l'en laisser manquer. Or, dans des chauffes séparées du calcaire, on peut disposer de la grosseur des morceaux du combustible et de l'épaisseur de la couche, de manière à atteindre le résultat demandé. A Puteaux, nous arrivions aisément, ainsi que nous l'ont témoigné de nombreuses analyses de gaz, à transformer en acide carbonique les $\frac{9}{10}$, et souvent les $\frac{19}{20}$ de l'oxygène de l'air qui traversait les grilles. Ces moyens de réglementation n'existent plus quand le combustible est jeté dans le four avec le calcaire. De plus, il convient que notre chaux soit propre, exempte de mâchefer et des croûtes de silicates dont un grand nombre de morceaux se revêtent au contact des cendres. Enfin,

le four à grilles est un foyer fumivore parfait; dans l'autre système, le combustible subit toujours une distillation préalable dans les couches supérieures; serait-ce du coke, qu'il y aurait encore, au moins accidentellement, production de fumée. La condition d'avoir un maximum d'acide carbonique nous impose l'emploi de combustibles peu hydrogénés, tels que le coke.

Le dessin représenté *fig.* 26 (*Pl. I*) nous dispense de décrire la maçonnerie de notre four. Nous appellerons seulement l'attention sur trois points : la fermeture des ouvertures voûtées par lesquelles on extrait la chaux, l'introduction du calcaire et le tirage.

Pour fermer chacune des trois ouvertures d'extraction, nous employons une porte en fonte, serrée par des boulons à rotule sur un cadre qui est fixé dans la maçonnerie par de forts boulons. Le cadre et la porte sont réunis, d'un côté, par des charnières. Nous évitons ainsi, à très-peu près, l'introduction de l'air dans le four, excepté pendant l'extraction : le taux d'acide carbonique baisse alors sensiblement; toutefois, cet appauvrissement étant momentané, il n'y a pas lieu de modifier quoi que ce soit dans la marche des absorbeurs.

Le calcaire est introduit par charges mesurées, à des intervalles de temps égaux. Il est disposé d'avance sur une large rigole qui, par un mouvement de bascule, s'incline et vient poser son extrémité sur le bord d'une pièce en fonte *aa*, bloquée dans la voûte du four et qui en forme la gueule. Cette pièce est fermée par un couvercle *bb*, tournant autour de charnières *cc*. Le joint est serré par trois boulons à rotule ; un levier *l* sert à soulever le couvercle. On voit que toutes les dispositions sont prises pour opérer dans un temps très-court l'introduction des charges. Les gaz s'échappent du four par une large tubulure venue de fonte sur *aa*.

Nous avons dit qu'un ventilateur aspire dans les absor-

beurs les gaz du four à chaux : il ne faudrait pas en conclure que c'est lui qui gouverne la combustion. Il en serait ainsi si les gaz, devant passer en totalité dans les absorbeurs, n'avaient pas d'autre issue. Mais le four produit plus d'acide carbonique qu'il n'en faut pour les besoins de la fabrication ; une partie des gaz doit donc être rejetée directement dans l'atmosphère, par la cheminée U, qu'on peut mettre en communication avec celle de l'usine pour assurer une constance plus grande du tirage. L'allure du four, gouvernée par un registre placé dans la cheminée, est ainsi rendue indépendante de la demande plus ou moins variable des absorbeurs, et le chauffeur peut conduire son travail sans s'inquiéter de la proportion de gaz distraite de sa route par l'appel du ventilateur. A l'issue du four, les gaz ont une température variable, selon l'humidité du calcaire, mais généralement supérieure à 200 degrés. Il convient de refroidir la portion utilisée, en lui faisant traverser un cylindre rempli de coke, à travers lequel découle constamment de l'eau froide.

CHAPITRE III.

DES PROPORTIONS DES MATIÈRES, DE LEUR DISTRIBUTION ET DE LA SURVEILLANCE DES RÉACTIONS.

Nous avons cherché avant tout, dans le chapitre précédent, à bien faire comprendre le jeu de nos appareils et leurs relations d'ensemble ; ne voulant pas compliquer nos descriptions, nous avons laissé de côté la plupart des conditions plus spécialement chimiques de notre fabrication. Il faut maintenant que nous parlions des proportions des corps réagissants, des moyens d'obtenir et de vérifier à tout instant leur constance ; c'est un sujet auquel nous attachons la plus grande importance, et qu'on nous pardonnera pour ce motif d'avoir traité dans un chapitre spécial.

Proportions des matières.

La réaction fondamentale ne peut en aucun cas être complète, à cause de la solubilité du bicarbonate de soude, et l'on doit se résigner à perdre toujours une partie du sel mis en œuvre. Que l'on considère cette partie comme du bicarbonate de soude dissous, dont la formation a donné lieu à une quantité correspondante de sel ammoniac, ou comme du sel marin demeuré intact à côté de bicarbonate d'ammoniaque non utilisé, peu importe pour le fabricant : à la distillation, le bicarbonate de soude additionné de sel ammoniac, et le sel marin mêlé à du bicarbonate d'ammoniaque se comportent exactement de la même façon.

Il est clair que la proportion de sel perdu est relativement d'autant moindre que le degré de salure est plus élevé. On ne doit pas cependant employer de l'eau saturée de sel, car l'eau mère, ne pouvant alors retenir en dissolution la totalité du chlorhydrate formé, en laisse précipiter une partie avec le bicarbonate. Il faut en ce cas dépenser, pour le lavage, un excès d'eau qui emporte la majeure partie du bicarbonate obtenu en plus; en outre, les dépôts de sel ammoniac attaquent les tôles des absorbeurs, accident qui ne se présente jamais tant que ce sel demeure dissous.

La pratique aussi bien que les expériences de laboratoire nous ont enseigné que le taux de sel *réel* le plus convenable est de 30 à 31 pour 100 d'eau. Nous préférons le taux de 31, par la raison que les vapeurs d'eau que le petit distillateur II envoie dans le condenseur de gaz ammoniac ramènent le taux à 30.

L'ammoniaque doit correspondre, en équivalents, à la quantité de sel. Il en faudra donc $30 \times \frac{58,5}{17} = 10,3$ pour 100 d'eau. Dans ces conditions, en admettant que les réactions entre les liquides et l'acide carbonique soient bien achevées, on précipite à l'état de bicarbonate à très-peu près

les $\frac{2}{3}$ du sel mis en œuvre ; $\frac{1}{3}$ demeure perdu pour le fabricant.

Il est nécessaire de connaître, outre ces proportions essentielles, les variations de quantité et de composition que les matières subissent en parcourant nos divers appareils. Rien ne vaut, sous ce rapport, un état indiquant tout ce qui entre dans un atelier et tout ce qui en sort : on y trouve tout à la fois des renseignements nécessaires en cas d'installation d'une usine, des élements d'un prix de revient et un relevé synoptique des opérations des ateliers et de leurs relations. Bien que les nombres que nous allons donner représentent des résultats d'expériences, il est clair que les transformations de sel en bicarbonate, en chlorhydrate d'ammoniaque, etc., comportent des calculs théoriques ; dans le but de simplifier ces calculs, nous avons supposé qu'on mettait en œuvre les équivalents 58,5, 17, 22, de sel, d'ammoniaque, d'acide carbonique, etc.

Distributeur de l'eau salée.

	ENTRÉES.	SORTIES pour aller aux absorbeurs.	SORTIES pour aller au condenseur d'ammoniaque.
Eau	188	94	94
Sel	58,5	29,25	29,25

Condenseur de gaz ammoniac.

	ENTRÉES venant du distributeur.	ENTRÉES venant des distillateurs.	SORTIES pour aller aux absorbeurs.
Eau	94	6	100
Sel	29,25	"	29,25
Gaz ammoniac	"	17	17
Acide carbonique	"	4	4

Absorbeurs.

	ENTRÉES venant du distributeur.	venant du condenseur d'ammoniaque.	venant du four à chaux.	venant des torréfacteurs.	venant des distillateurs.	TOTAL.
Eau	94	100	"	"	"	194
Sel	29,25	29,25	"	"	"	58,5
Ammoniaque	"	17	"	"	"	17
Acide carbonique	"	4	15	14,37	8,8	42,17

	SORTIES allant à la filtration.	
Eau..........	194—12 qui disparaît par les réact. chimiques.	182
Sel...........	Un tiers de la quantité employée..........	19,5
Sel ammoniac..	Deux tiers de l'équivalent................	35,7
Carb. d'ammon.	C'est un mélange de bi et de sesquicarbonate.	18,3
Bicarb. de soude.	$NaO.2CO^2.HO$........................	56

Centrifuges.

	ENTRÉES venant des absorbeurs.		SORTIES	
			allant aux torréfacteurs.	allant aux distillateurs.
Eau................	182	+ 23,5 (eau de lavage).	14	191,5
Sel.....................	19,5		"	19,5
Sel ammoniac...........	35,7		"	35,7
Carbonate d'ammoniaque.	18,3		"	18,3
Bicarbonate de soude.....	56		55	1

Torréfacteurs.

	ENTRÉES venant des centrifuges.	SORTIES		
		allant à la dissolution du sel.	allant au gazomètre.	allant à l'embarillage.
Eau....................	14	19,9	"	"
Bicarbonate de soude.....	55	"	"	"
Acide carbonique.........	"	"	14,37	"
Carbonate neutre de soude.	"	"	"	35

Distillateurs.

L'ensemble des appareils distillatoires reçoit :

1° Dans le premier petit distillateur, 34 kilogrammes de vapeur, dont 0,7 sont emportés avec l'acide carbonique produit (1);

2° Dans le deuxième petit distillateur, 6 kilogrammes de vapeur, qui vont se condenser dans le condenseur du gaz ammoniac;

3° Dans l'appareil à chaux, 24kil,5 de chaux caustique (chaux pure théorique, 18,4). — Ces 24kil,5 entrent avec 7kil,8 d'eau d'hydratation et 32kil,3 d'eau pour former la pâte. — La réaction de la chaux sur le sel ammoniac met en liberté 11kil,8 d'eau;

4° Dans le grand distillateur, 85 kilogrammes de vapeur pour la distillation de l'ammoniaque.

On a donc :

	ENTRÉES			
	venant des centrifuges	venant du générateur de la vapeur.	venant du four à chaux.	TOTAL.
Eau.	191,5	34—0,7+6+85	32,3	348,1
Sel.	19,5	"	"	19,5
Sel ammoniac.	35,7	"	"	35,7
Carbonate d'ammon.	18,3	"	"	18,3
Bicarbonate de soude.	1	"	"	1
Hydrate de chaux.	"	"	32,3	32,3

	SORTIES		
	allant au condenseur d'ammoniaque.	allant au gazomètre.	allant à la rivière.
Eau.	6	"	353,9
Sel.	"	"	19,5+0,7=20,2
Gaz ammoniac.	17	"	"
Acide carbonique.	4	8,8	"
Chlorure de calcium.	"	"	36,4
Hydrate de chaux.	"	"	8

(1) Dans cet appareil, le bicarbonate de soude (1 kilogramme) se transforme en 0,7 de sel marin.

Les nombres les plus intéressants à extraire de ces tableaux sont :

Le poids du sel, supposé pur, mis en œuvre....		58,5
»	du sel perdu........................	20,2
»	du carbonate de soude fabriqué.......	35,0
»	de la chaux vive employée...........	24,5
»	de la vapeur servant aux distillations...	123,0

Ce poids de vapeur représente (1 kilogramme houille pour 7 vapeur) 17,6 houille.

Il est bon de connaître encore, en vue des distributions à effectuer, les volumes de la dissolution salée et du liquide filtré par les centrifuges.

Les poids de ces liquides sont d'abord. .	246,5 kil	et 266,0 kil
Voici les densités.....................	1,181	1,118
D'où les volumes....................	208lit,7	238lit,2

De la distribution.

La distribution des matières aux appareils qui doivent les élaborer est une affaire capitale dans une usine dont les diverses parties fournissent, en même temps, à une opération commune, des éléments assujettis à des proportions constantes.

Nous envisagerons le problème de la distribution dans le cas général où l'usine possède plusieurs séries d'absorbeurs, entre lesquelles il faut partager également les gaz et les liquides. Nous avons à distribuer :

1° L'eau salée aux séries et au condenseur de gaz ammoniac ;

2° Les liquides filtrés par les centrifuges à la distillation ;

3° Les eaux salées ammoniacales aux séries ;

4° et 5° L'acide carbonique pur et les gaz du four à chaux.

Il n'y a pas lieu de s'occuper de ces trois dernières dis-

tributions lorsque l'usine ne possède qu'une seule série d'absorbeurs.

Distribution de l'eau salée. — La *fig.* 27 (*Pl. II*) représente l'appareil chargé de cette fonction, dans l'hypothèse de deux séries d'absorbeurs :

AA, roue en bois ayant un mouvement de rotation lent et régulier; m, n, m', n', godets en cuivre ramassant l'eau salée dans la bâche en bois BB recouverte de plomb, et la déversant par les tuyaux t, u, t', u', dans les rigoles R, S, R', S'; ces rigoles conduisent l'eau dans des caniveaux ou des tuyaux qui la portent soit aux séries, soit au condenseur de gaz ammoniac. Le godet m verse dans la rigole R, pour la première série; n verse en S pour le condenseur; m' en R' pour la deuxième série, n' en S' pour le condenseur : les eaux débitées par S et S' sont réunies dans un tuyau commun. m et m' sont de même forme, de même volume; il en est de même de n et n'. Le rapport des volumes entre m et n n'est pas rigoureusement fixé; nous conseillerons de se rapprocher de l'égalité des deux termes, mais il faut que la somme des volumes de m et n, ou de m' et n' multipliée par le nombre de tours de la roue en vingt-quatre heures égale le volume d'eau salée qu'une série doit recevoir dans ce temps, partie à l'état pur, partie additionnée de gaz ammoniac. Le niveau dans la bâche doit être constant.

On se demande peut-être le motif qui nous porte à établir deux godets n, n', deux rigoles S, S', qui mesurent et séparent des volumes d'eau que nous réunissons immédiatement après pour les diriger dans le condenseur : nous avons en vue le cas où une série entière devrait être arrêtée. On remarquera que chaque rigole peut tourner autour d'un axe o, et qu'il suffit de placer une cale sous l'extrémité qui s'appuie sur le bord de la bâche pour incliner la rigole en sens contraire, et faire retomber dans la bâche le liquide qu'elle reçoit. Maintenant, s'agit-il de suspendre le fonctionnement d'une série, la première par exemple? il faudra

suspendre aussi la distribution d'eau salée qui lui est dévolue à l'état pur ou chargée d'ammoniaque. Pour cela, on renversera simplement le sens des rigoles R et S. R′ et S′ continueront à alimenter, *dans le même rapport*, la deuxième série et le condenseur d'ammoniaque. Il est clair que si l'usine possédait trois séries, il faudrait trois godets pour elles, trois pour le condenseur et six rigoles.

Distribution des liquides à distiller. — Nous n'avons ici qu'une alimentation d'une série unique d'appareils distillatoires, mais il faut pouvoir la réduire subitement de moitié, quand l'une des deux séries d'absorbeurs doit être arrêtée. Nous la confions à une roue en bois à godets de plomb, semblable à celle que nous venons de décrire et versant dans deux rigoles à bascule; il y aurait trois, quatre rigoles, si l'usine avait trois, quatre séries, afin que l'alimentation pût toujours varier en raison du nombre des séries en marche. La vitesse de la roue et le volume des godets sont calculés de manière que le débit des liquides filtrés soit au débit de l'eau salée pure comme les volumes respectifs que nous avons indiqués ci-dessus. Il est impossible, toutefois, d'observer si bien ce rapport qu'à la longue il ne se produise pas un déficit ou un trop-plein de liquides à distiller. On va voir que cette difficulté peut être aisément surmontée. La cuve qui reçoit les eaux des centrifuges étant au rez-de-chaussée, il faut élever celles-ci par une pompe dans la bâche du distributeur. Nous donnons à cette pompe un débit plus grand que celui du distributeur, en sorte qu'un trop-plein toujours en activité gouverne le niveau dans la bâche. Cela posé, nous allons disposer de ce niveau, de manière à le faire varier avec celui de la cuve : quand la consommation par le distributeur sera trop forte, la hauteur d'eau dans la cuve baissera; elle diminuera en même temps dans la bâche; par suite les godets, se remplissant moins, dépenseront des quantités moindres de liquide. Au contraire, quand la consommation sera trop faible, des faits inverses

se produiront, et les godets débiteront davantage. Ainsi le niveau de la cuve gouvernera l'alimentation des distillateurs; il demeurera évidemment à peu près constant, tant que la marche de l'usine sera régulière.

Les relations de niveaux entre la cuve et la bâche sont établies par le mécanisme représenté *fig.* 28 (*Pl. II*) :

F, flotteur placé dans la cuve, agissant sur l'extrémité d'un levier *abo*;

qp, tuyau du trop-plein;

nm, bout de tuyau relié à *qp* par un tuyau de caoutchouc, et suspendu par son extrémité *m* au levier;

P, contre-poids servant à régler l'équilibre du système.

Distribution de l'eau salée ammoniacale. — L'eau salée et le gaz ammoniac reçus dans le condenseur sont réglés, l'une par le distributeur d'eau salée, l'autre par l'alimentation des appareils distillatoires. Il ne s'agit donc que de distribuer également le liquide ammoniacal entre les séries, sans avoir à se préoccuper de sa quantité. Nous emploierons encore une roue à godets, fonctionnant dans une enveloppe en tôle exactement fermée. La roue et les godets seront en fonte; le fond de l'enveloppe servira de bassin, il recevra le liquide ammoniacal par un large tuyau relié au condenseur d'ammoniaque. Les rigoles seront encore à bascule, elles s'appuieront sur les extrémités évasées de tuyaux qui, traversant l'enveloppe, iront porter les liquides aux séries. Le niveau se réglera de lui-même, en raison de la vitesse et du volume des godets. Il faudra se ménager sur l'enveloppe des regards vitrés et une porte par laquelle on pourra atteindre les diverses parties de l'appareil.

Distribution de l'acide carbonique pur. — Ce gaz devant être écoulé dans les séries au fur et à mesure de sa production, la distribution se réduit à un partage égal, comme celle des liquides ammoniacaux. C'est cependant une question rendue assez difficile par la grandeur des volumes à débiter. Nous avons étudié des projets de pompes,

de gazomètres mesureurs, de compteurs à gaz; mais il fallait donner à ces divers appareils de telles dimensions, que leur installation devenait très-coûteuse et compliquait d'ailleurs, par de nouveaux mécanismes, la surveillance générale du travail de l'usine. Il nous a paru plus simple d'obtenir le partage voulu, en plaçant entre le gazomètre régulateur et les séries un ventilateur supplémentaire, aspirant le gaz et le foulant dans un large canal, d'où il s'écoulerait, par des orifices égaux, dans les séries d'absorbeurs. Nous avons peu de confiance dans l'emploi des orifices, quand il s'agit de régler des débits restreints de liquides; mais des volumes considérables de gaz s'écoulant sous une pression de 8 à 10 centimètres d'eau en exigent d'assez grands pour que les variations dues aux encrassements soient négligeables. D'ailleurs, le gaz carbonique sortant du gazomètre ne laisse aucun dépôt dans les conduits, ainsi que nous l'a démontré la netteté de nos tuyaux après deux ans de service. Les dispositions à prendre pour réaliser notre pensée sont tellement simples, que nous jugeons inutile de les représenter par une figure.

Distribution des gaz du four. — Un dispositif semblable à celui que nous venons d'indiquer, mais de dimensions plus grandes, atteindra d'autant mieux le but qu'il n'est pas nécessaire ici d'obtenir un partage parfait; en effet, d'une part, la source des gaz est surabondante, et, d'autre part, la portion qui doit circuler dans chaque série est assujettie à la seule condition d'offrir aux liquides un excès convenable d'acide carbonique.

On voit, en résumé, que toutes nos distributions, effectuées par des mécanismes très-simples fort peu sujets à des dérangements, assurent le service régulier, continu, et dans la mesure voulue, des diverses espèces d'appareils, et que, sans les interrompre, on peut toutes les modifier promptement et dans les mêmes rapports, quand la fabrication vient à être réduite par l'arrêt d'une série entière d'absorbeurs.

Surveillance des réactions.

Nous n'avons pas besoin d'insister sur la nécessité de surveiller les proportions des corps réagissants et le fonctionnement *chimique* des appareils. Qu'il nous suffise d'indiquer les moyens que nous avions adoptés dans ce but.

La proportion de sel était vérifiée par l'aréomètre (23 degrés), avant l'introduction de l'eau salée dans la distribution. Partout ailleurs, la surveillance était exercée soit par des essais alcalimétriques, soit par des analyses de gaz ayant toutes pour type la détermination de l'acide carbonique dans un gaz non absorbable par la potasse.

Les essais alcalimétriques faisaient reconnaître : 1° le taux de l'ammoniaque introduite dans l'eau salée ; 2° le taux de l'alcali restant dans les eaux filtrées ; 3° le taux d'ammoniaque dans les liquides sortant du deuxième petit distillateur, dans les eaux de condensation des torréfacteurs, dans l'eau salée sortant de la tour à coke. Ces dernières déterminations étaient faites de temps en temps à titre de renseignement, plutôt que dans un but de surveillance.

Nous dirons quelques mots sur les deux essais que nous avons nommés en premier lieu. Sur la tubulure de sortie de l'absorbeur qui recevait l'ammoniaque était piqué un robinet en fer par lequel se faisait la prise du liquide ; on en mesurait 10 centimètres cubes dans une pipette qu'on vidait dans un flacon contenant environ 100 centimètres cubes d'eau distillée ; l'ammoniaque était ainsi assez étendue pour que sa déperdition dans l'air pendant l'analyse fût négligeable. On employait l'acide normal en usage pour le titrage des soudes. Au point où elle était puisée, la dissolution devait contenir :

Eau...........................	100
Sel...........................	30
Ammoniaque.....................	8,8
Acide carbonique environ........	9
Total.........................	147,8

d'où

$$\text{Proportion d'ammoniaque} : \frac{8,8}{147,8}.$$

La densité du liquide était de 1,177; les 10 centimètres cubes employés contenaient donc, en ammoniaque,

$$10 \times 1,177 \times \frac{8,8}{147,8} = 0^{gr},705.$$

Tel était le taux normal auquel nous devions nous tenir. Quand il baissait, il fallait, pour compenser les pertes, verser une nouvelle quantité d'ammoniaque dans la fabrication. Nous la faisions pénétrer par un siphon renversé dans le compartiment supérieur du distillateur. En général, l'addition d'alcali était continue, et le taux normal restait à peu près constant.

Les liquides filtrés par les centrifuges avaient une densité de 1,118, et contenaient :

Eau	100	
Sel	10,2	
Sel ammoniac	18,6	
Ammoniaque	2,95	combinés.
Acide carbonique	6,65	combinés.
Bicarbonate de soude	0,50	
Total	138,90	

0,5 bicarbonate de soude équivalent à 0,1 ammoniaque; l'analyse devait donc accuser dans 10 centimètres cubes :

$$10 \times 1,118 \times \frac{2,95 + 0,1}{138,9} = 0^{gr},245 \text{ ammoniaque.}$$

Ce taux était-il dépassé? c'était un signe que la décomposition du sel marin n'était pas poussée jusqu'à la limite normale.

Par des analyses de gaz, nous déterminions le taux d'acide carbonique :

Dans le gaz sortant du gazomètre des torréfacteurs;

Dans celui des foyers du four à chaux;

Dans ceux qui sortaient de ce four;

Enfin, dans les gaz qui s'échappaient des absorbeurs.

Des tuyaux de plomb de petit diamètre apportaient tous ces gaz dans un laboratoire central, d'où nous pouvions surveiller à tout instant (nos ouvriers le savaient bien) la conduite des feux et la marche du four, l'exécution des ordres donnés pour assurer la richesse des gaz des torréfacteurs, enfin l'introduction, réglée par un papillon, des gaz du four dans les absorbeurs. Les résultats normaux des analyses étaient les suivants :

Gaz des torréfacteurs....	90 à 95	de CO^2 pour 100
Des foyers du four......	18 à 20	»
Du four................	28 à 30	»
Des absorbeurs.........	6 à 8	»

Nous étions arrivés à exécuter ces sortes d'analyses avec une grande célérité, au moyen d'un appareil très-simple qui nous paraît de nature à rendre service aux chimistes en d'autres circonstances, et que nous décrirons pour ce motif, *fig.* 29 (*Pl. II*).

Une cloche verticale *aa*, graduée en 100 parties, porte à son extrémité supérieure un tube en T presque capillaire; la graduation part de la rencontre des trois branches de ce tube. Une des deux branches horizontales est reliée par un caoutchouc à un petit robinet *r* soudé sur un tuyau en cuivre *tt*; l'autre branche communique avec une cloche *b* surmontée d'un tube étroit de 15 centimètres environ de longueur, et enfermée dans une éprouvette pleine de dissolution de potasse. Par son ouverture inférieure, la cloche *a* est reliée au moyen d'un tube de caoutchouc avec un flacon tubulé *c* contenant de l'eau et suspendu à une courroie qui passe sur un cylindre fixe en bois et qui porte un contre-poids : le flacon *c* peut ainsi demeurer à une hauteur quelconque, le long de la cloche *a*. Pour exécuter

une analyse, on manœuvre comme il suit : le tube *tt* étant mis en communication avec la source de gaz par un caoutchouc *dd*, on y provoque un courant de ce gaz au moyen d'un aspirateur ou mieux en injectant un filet de vapeur sous pression dans l'axe de *tt*. Dans une usine à soude, la vapeur sera empruntée aux générateurs; elle servira en outre à faire de l'eau distillée et à exécuter une distillation dont il sera question un peu plus loin. On ouvre ensuite le robinet *r* et on soulève le flacon *c*, jusqu'à ce que l'eau, ayant rempli la cloche *a*, arrive au robinet. Aussitôt on abaisse ce flacon, et on remplit ainsi la cloche *a* de gaz. En général, le gaz n'est pas en *tt* à la pression de l'atmosphère. Mais cela importe peu; en effet, si on a eu le soin d'introduire du gaz au delà de la division 100, il suffira de détacher *tt* de la source, d'arrêter la vapeur et de relever lentement le flacon *c* le long de la cloche jusqu'à ce que les niveaux de l'eau se confondant dans l'un et l'autre, l'eau affleure la division 100 dans la cloche; on aura ainsi un volume de gaz 100 à la pression atmosphérique : alors on ferme le robinet *r*, et, en élevant *c*, on fait passer le gaz en *b*. On accélère singulièrement l'absorption en prenant la précaution de remplir la cloche *b* de petits tubes en verre très-mince, en vue de multiplier les contacts. Si l'on veut que la petite quantité de gaz demeurée dans le conduit capillaire qui relie *a* et *b* passe à son tour au contact de la potasse, on abaisse et on relève successivement le flacon *c*, ce qui produit des transvasements de *b* en *a*, de *a* en *b*. Finalement, on abaisse *c* de manière à faire correspondre les niveaux de l'eau en *a* et *c*, puis on fait la lecture. Tous ces mouvements s'exécutent très-rapidement : deux à trois minutes suffisent pour une analyse.

On reconnaîtra sans peine que les mouvements du gaz d'une cloche à l'autre nous ont été indiqués par l'appareil de M. Regnault pour l'analyse des gaz.

On voit dans notre figure les extrémités des tuyaux ame-

nant dans le laboratoire les gaz des différents appareils de fabrication.

Nous mentionnerons encore quelques opérations ayant pour objet la surveillance du travail chimique de l'usine.

On s'assure du bon fonctionnement du grand distillateur en recueillant un échantillon des eaux distillées, le laissant reposer quelques instants, et décantant environ 200 centimètres cubes de liquide clair dans un appareil distillatoire monté pour cet usage et composé d'un ballon, d'un serpentin et d'un condenseur. On distille au moyen de vapeur empruntée au tuyau que nous avons mentionné ci-dessus. Une goutte d'acide normal doit faire virer au rouge le liquide condensé teinté en bleu par le tournesol.

Les eaux distillées doivent d'ailleurs avoir une réaction fortement alcaline, due à l'excès de chaux.

On vérifie que le lavage du bicarbonate de soude est exécuté avec soin, en échantillonnant une *turbinée* au moment où on la détache de la toile ; on prend environ 2 grammes de bicarbonate dans une petite mesure réservée à cet usage, et on les dissout dans l'acide nitrique pur ; la dissolution ne doit contenir que 2 à 3 milligrammes au plus de chlore révélé par le nitrate d'argent.

On surveille enfin la quantité de vapeur admise dans le petit distillateur I au moyen d'un thermomètre placé dans le compartiment supérieur. On règle également celle qui pénètre dans le deuxième petit distillateur, en puisant, au moyen d'un petit robinet de fer, des échantillons du liquide, à sa sortie de l'appareil ; l'eau de baryte fait reconnaître si le départ de l'acide carbonique a été poussé suffisamment loin.

CHAPITRE IV.

ÉLÉMENTS D'UN PRIX DE REVIENT.

Tout ce que nous avons exposé jusqu'ici pourrait sembler ingénieux, mais entièrement dénué d'intérêt au

point de vue pratique, si le prix de revient de notre fabrication n'en permettait pas l'application industrielle. Il est donc indispensable que nous donnions au moins les renseignements nécessaires pour établir les calculs de prix selon des conditions données de localité, de coût des matières premières, etc. Nous serons très-brefs, car nous sentons qu'en abordant ce sujet nous encourons le reproche de sortir du domaine de la Science pour entrer dans celui de l'Industrie.

Les éléments d'un prix de revient comprennent : les quantités de matières premières, la main-d'œuvre, l'embarillage et ce qu'on appelle frais généraux, c'est-à-dire les intérêts du capital engagé, les frais d'entretien des bâtiments et machines, de direction, de bureau, etc.

Matières premières.

Nous avons vu qu'il fallait 58,5 de sel réel et 24,5 de chaux pour produire 35 de carbonate de soude : de là résulte que, pour 100 kilogrammes de carbonate, il faut 167 kilogrammes de sel et 68,5 de chaux : 167 kilogrammes de sel réel répondent à 180 kilogrammes de sel brut (ce dernier chiffre est un peu variable, selon le taux des impuretés), ou à $5^{hect},57$ d'eau salée puisée dans une mine. Les $68^{kil},5$ de chaux correspondent, au maximum, à 122 kilogrammes de calcaire sec, ou à 135 kilogrammes de calcaire contenant 10 pour 100 d'humidité.

La production de 100 kilogrammes de carbonate exige une mise en œuvre de 32 kilogrammes d'ammoniaque réelle; quand on use des précautions minutieuses contre la déperdition de cet alcali que nous avons rapportées, la perte est au plus de 1 kilogramme sur 32.

La houille a deux emplois : production de vapeur pour les distillations, et de force motrice. Pour le chauffage des torréfacteurs, nous préférons le coke à cause de la nécessité d'éviter les agglutinations qui se produisent si souvent

dans l'emploi de la houille, agglutinations inadmissibles dans le cas actuel, puisqu'elles obligeraient à des ringalages répétés, et par suite à de fréquentes ouvertures d'un foyer dont la porte doit demeurer fermée pour assurer le bon fonctionnement du thermorégulateur.

On sait déjà qu'à 35 kilogrammes de carbonate de soude correspondent 123 kilogrammes de vapeur pour distillations, soit $17^{kil},6$ de houille; ainsi à 100 kilogrammes de carbonate correspondront $50^{kil},3$ de cette matière.

Quant à la force motrice, il faut, pour l'estimer, connaître la production en vingt-quatre heures des appareils qu'elle met en mouvement et le travail mécanique dépensé. Le tableau suivant donne à cet égard les renseignements que la pratique nous a fournis :

	PRODUCTION en 24 heures.	FORCE mécanique correspondante.	FORCE MÉCANIQUE pour une production de 100 kilogrammes en 24 heures.	OBSERVATIONS.
	kil	chevaux	cheval	
Un absorbeur. . .	550	4	$\frac{100}{550} \times 4 = 0,73$	
Un centrifuge .	1000	1 (1)	$\frac{100}{1000} \times 1 = 0,10$	(1) Nous comptons 2 chevaux pour 1 centrifuge en marche, mais ces appareils sont débrayés la moitié du temps.
Un torréfacteur .	800	1	$\frac{100}{800} \times 1 = 0,13$	
Autres appareils.	//	»	0,33	
			Total. . 1,30	

On admet ordinairement pour la consommation d'une bonne machine à vapeur 2 kilogrammes de charbon par heure et par force de cheval; nous en supposerons $2^{kil},5$, ce qui nous donne 78 kilogrammes pour $1^{chev},30$ en vingt-quatre heures.

Ainsi, la quantité de houille nécessaire pour produire 100 kilogrammes de carbonate est $50,3 + 78 = 128^{kil},3$.

Le coke sert au chauffage du four à chaux et des torréfacteurs. A Puteaux, le poids du coke consommé par le four variait entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{6}$ du poids de la pierre. Notre four était de petite dimension : si l'on considère que les pertes de chaleur sont d'autant moindres que les fours sont plus grands, on admettra sans peine que le chiffre $\frac{1}{5}$, déjà maximum pour Puteaux, le soit à plus forte raison dans une usine importante. Partant de là, nous trouvons qu'à 100 kilogrammes de carbonate correspondent 135 kilogrammes de calcaire, ou $\frac{135}{5} = 27$ kilogrammes de coke. Nous dépensions au chauffage des torréfacteurs 45 kilogrammes de coke par 100 kilogrammes de carbonate : c'est encore un maximum, vu les imperfections de notre installation. Total du coke, $27 + 45 = 72^{\text{kil}}$.

Résumé :

	Pour 100 kilogrammes de carbonate.
Sel	180^{kil}
Ou eau salée	$5^{\text{hect}},57$
Calcaire	135^{kil}
Ammoniaque	1
Houille	128,3
Coke	72

Embarillage.

Le carbonate de Puteaux était sensiblement plus léger que le sel de soude ordinaire : c'était un inconvénient sous le rapport de l'embarillage. Une barrique, dite Saint-Gobain, pesait net 380 kilogrammes; 100 kilogrammes occupent donc les 0,26 de la capacité d'une barrique.

Main-d'œuvre.

Les éléments dont nous venons de parler sont de leur nature peu dépendants de l'importance d'une usine. Dans certaines industries, il en est de même pour la main-

d'œuvre; mais notre fabrication se trouve dans un cas différent. Les frais de main-d'œuvre y décroissent très-sensiblement, à mesure que la production s'élève vers une certaine limite. En effet, nos procédés, tout mécaniques, demandent à nos ouvriers bien plus une surveillance attentive qu'un développement de force; de plus chaque genre d'appareils a besoin de soins différents, et d'un personnel, presque toujours très-restreint, mais spécialement affecté à son service. On comprend donc sans peine que, dans une petite usine, certains ouvriers ainsi spécialisés ne fournissent qu'une fraction de ce qu'on pourrait appeler leur *capacité de travail*; mais que l'usine prenne une importance suffisante, et il sera permis de donner à chaque homme sa part convenable de travail et d'utiliser tout son temps.

Nous ne pouvons pas étudier ici les rapports entre la main-d'œuvre et l'importance de la fabrication. Nous nous bornerons à rapporter les prévisions que présentait à cet égard un projet d'installation, étudié par nous avec le plus grand soin, d'une usine produisant 9 à 10000 kilogrammes par jour.

	JOUR.			NUIT.		
	Hommes de peine	Surveillants.	Contremaître.	Hommes de peine	Surveillants.	Contremaître.
Magasins.	8	"		"	"	
Absorbeurs (2 séries de 10)		1		1	1	
Centrifuges (12 appareils).	10			10		
Torréfacteurs (14 appar.).	2	1	1	2	1	1
Embarillage.	3			2		
Distillation.	2	1		2	1	
Four à chaux.	3			3		
Roulage des combustibles	2	"		"	"	
	Chauffeurs.	Chef chauffeur.	Contremaître mécanicien.	Chauffeurs.	Chef chauffeur.	Contremaître mécanicien.
Four à chaux.	1	"		1	"	
Torréfacteurs.....	2	"	1	2	"	"
Générateurs et machine..	1	1		1	1	

RÉSUMÉ.

Hommes de peine.	Surveillants.	Contremaîtres.	Chauffeurs.	Chefs chauffeurs.	Contre-maître mécanicien.
51	6	2	8	2	1

A ajouter : 3 ouvriers d'arts et métiers.

Tel est le personnel pour vingt-quatre heures de travail; il faudra compter, en sus du nombre de journées de travail d'une année, une demi-journée par semaine consacrée, le dimanche, aux nettoyages, réparations, etc.

Frais généraux.

Tout le monde sait que ces frais, assez lourds le plus souvent, et qu'on ne calcule pas toujours avec une sévérité suffisante, varient en sens inverse de la production. C'est pour nous une raison de n'en parler ici que dans le cas

particulier où nous nous sommes placés déjà pour la main-d'œuvre. Voici nos estimations applicables à une usine produisant 9 à 10 000 kilogrammes par jour.

Nombre de jours de travail..... 300 (les dimanches étant réservés pour les réparations, nettoyages, etc.).

Matériel..................	600 000 fr.
Bâtiments.................	300 000
Fonds de roulement	700 000
Capital................	1 600 000 fr.

Intérêt du capital à 6 pour 100....	96 000 fr.
Entretien et amortissement du matériel, 10 pour 100...........	60 000
Entretien et amortissement des bâtiments, 5 pour 100............	15 000
Personnel payé à l'année, direction, commis, etc..................	40 000
Frais de bureaux, patente, contributions, éclairage, imprévu.....	50 000
Total	261 000 fr.

Frais généraux par 100 kilogrammes de carbonate de soude.

Dans l'hypothèse de 9000 kilogrammes :

$$\frac{261\,000}{300\ (\text{jours de trav.}) \times 9000\ (\text{kil. prod. par jour})} \times 100 = 9^{f},67.$$

Dans l'hypothèse de 10 000 kilogrammes :

$$\frac{261\,000}{300 \times 10\,000} \times 100 = 8^{f},70.$$

SEPTIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (1);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Doyen de la Faculté des Sciences de Rennes.

(PARTIE EXPÉRIMENTALE EN COMMUN AVEC M. PAUL DUPRÉ.)

VÉRIFICATION DU THÉORÈME FONDAMENTAL DE LA CAPILLARITÉ. — LOIS DES ATTRACTIONS A TRÈS-PETITES DISTANCES. — TRAVAIL CHIMIQUE.

239. A l'époque où j'ai commencé mes recherches sur la théorie mécanique du magnétisme, j'ai senti vivement combien serait utile, dans les sciences d'observation, un bon instrument destiné à mesurer le travail d'une manière immédiate, sans qu'il soit besoin de connaître ses facteurs et d'opérer une intégration. Il est fort difficile, en effet, d'obtenir avec une exactitude suffisante les lois des actions magnétiques et de calculer avec assez d'approximation le travail gagné ou perdu pendant l'éloignement ou le rapprochement, pendant les passes d'aimantation ou de désaimantation, etc. Nous avons dû commencer nos recherches expérimentales en ce genre par la construction d'un appareil destiné à la mesure directe du travail; c'est au moyen de cet instrument, qui pourra rendre de grands services à la fois dans plusieurs branches de la physique et de la mécanique, que nous avons obtenu les résultats qui vont suivre. Avant de les faire connaître, je vais proposer une légère modification dans le langage reçu pour exprimer le travail et les forces vives.

(1) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 185; le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire, t. IV, p. 426; le quatrième Mémoire, t. V, p. 438; la première Partie du cinquième Mémoire, t. VI, p. 274; la seconde Partie du cinquième Mémoire, t. VII, p. 236 et 406; la troisième Partie du cinquième Mémoire, t. IX, p. 328; le sixième Mémoire, t. XI, p. 194.

Le mot kilogrammètre, employé pour désigner l'unité de travail, rappelle l'idée de 1 kilogramme élevé à 1 mètre, ce qui ne trouve pas d'application immédiate quand on s'occupe des forces vives; de plus, il est trop long et se prête mal à la formation des noms des multiples ou des sous-multiples. Le travail et la force vive, qui se remplacent sans cesse mutuellement dans les phénomènes naturels, ne peuvent exister sans qu'il y ait mouvement; ils sont essentiellement des quantités qui se présentent en *dynamique* et non en statique. Cette remarque m'a conduit à désigner l'unité de travail ou kilogrammètre par le mot *dyne* qui est très-court et se prête bien à la formation des noms des multiples : *décadyne*, *hectodyne*, *kilodyne*. La raison de commodité me paraît suffisante pour passer par-dessus des objections relatives à l'étymologie qui n'ont pas toujours arrêté les savants dans les occasions analogues. Lorsqu'il est nécessaire de considérer à la fois le travail et le temps employé pour l'accomplir, je propose l'addition du mot *seconde ;* au lieu de dire, en parlant d'une petite chute d'eau, qu'elle est de 4 chevaux-vapeur, on dirait que c'est une chute de 3 hectodynes-seconde, et, de même qu'on supprime le mot *vapeur* dans les occasions où il est évident qu'il ne s'agit pas de chevaux ordinaires, on sous-entendrait le mot *seconde* toutes les fois qu'il n'y aurait pas d'ambiguïté possible.

Puisqu'il arrive sans cesse que le travail est remplacé par une force vive ou réciproquement, de sorte que des quantités de ces deux espèces entrent à la fois dans une même équation, il est extrêmement souhaitable, et sans inconvénient, de les rapporter à la même unité, et, pour faire cesser un défaut de correspondance devenu très-fâcheux depuis les progrès de la théorie mécanique de la chaleur, je propose (après plusieurs autres, je crois) de nommer force vive la *moitié* du produit de la masse par le carré de la vitesse.

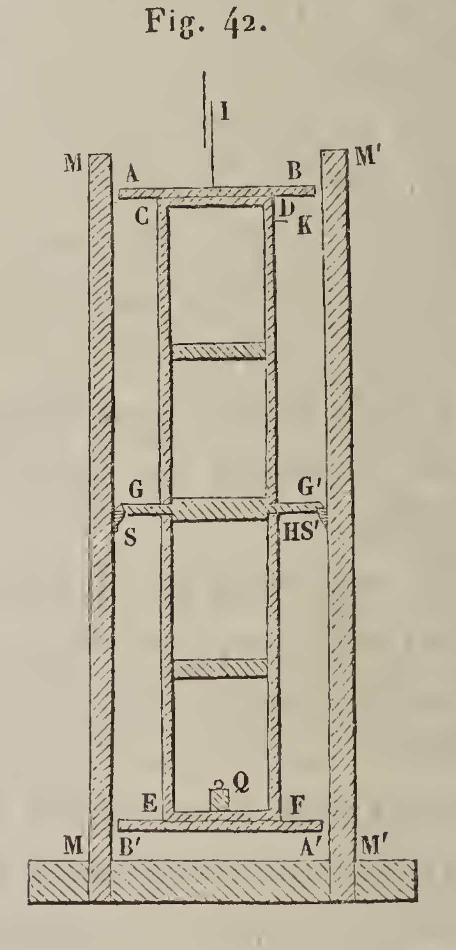
Peut-être un jour arrivera-t-on à exprimer aussi en dynes les quantités de chaleur, mais, pour le moment, je n'irai pas plus loin.

Description de l'appareil propre à mesurer les dynes, ou dynemètre.

240. Jusqu'à présent nous ne possédons encore, faute de ressources, qu'un appareil en bois sec, garni de métal dans les endroits où cela est nécessaire; avec un instrument métallique, construit par l'un de nos meilleurs fabricants de balance, on arriverait sans aucun doute à plus de sensibilité et d'exactitude; cependant, tel qu'il est, notre dynemètre nous a rendu de bons services.

Il consiste en un rectangle CDEF, dont les dimensions égalent vingt fois celles qu'on lui voit dans la *fig.* 42, et qui

Fig. 42.



présente en son milieu un axe en bois garni de couteaux G, G', autour desquels il peut tourner. Les supports S, S' de ces couteaux sont portés par les montants MM, M'M',

assemblés avec un pied à vis calantes. Le rectangle porte en A′B′ un barreau d'acier aimanté, et en AB un second barreau semblable muni d'une aiguille dont la pointe I parcourt pendant les oscillations un arc de rayon R divisé en millimètres. Des pièces mobiles permettent de rendre d'abord le balancier indifférent à toutes les positions. Cela fait, on ajoute en Q un poids P, dont le centre de gravité décrit un arc de rayon r; l'axe GG′ doit être très-mobile et bien horizontal. Lorsqu'on écarte le balancier de sa position d'équilibre, d'un côté ou de l'autre, on peut l'arrêter en introduisant la petite tige K dans la boucle qui termine un fil enroulé sur une bobine portée par le bâtis de la machine, et il suffit de faire tourner à frottement la bobine dans un sens ou dans l'autre pour amener la pointe I de l'aiguille sur une division choisie à volonté. Lorsqu'on brûle le fil, la pointe revient d'abord au zéro, en parcourant un nombre de millimètres a' connu d'avance, puis elle s'écarte de l'autre côté d'un nombre de millimètres a moindre si l'on a obligé le balancier à produire un travail pendant cette première oscillation. Dans la lecture de a et de a', il faut prendre garde aux erreurs de parallaxe.

Il est évident que le travail dépensé pendant la descente du poids a pour valeur $Pr\left(1 - \cos\frac{a'}{R}\right)$; pendant l'ascension, un travail $Pr\left(1 - \cos\frac{a}{R}\right)$ est produit au contraire. De là il résulte que, abstraction faite des frottements qui nécessitent une correction, le travail T qu'on a fait accomplir au dynemètre extérieurement a pour valeur

(544) $$T = Pr\left(\cos\frac{a}{R} - \cos\frac{a'}{R}\right)$$

ou encore

(545) $$T = 2Pr\sin\frac{a'+a}{2R}\sin\frac{a'-a}{2R}.$$

Lorsqu'on a besoin d'une très-grande précision, on emploie

cette formule pour les calculs à effectuer en ne perdant pas de vue que les nombres de degrés contenus dans les angles $\frac{a'+a}{2R}$ et $\frac{a'-a}{2R}$ ont pour expressions $\frac{180(a'+a)}{2\pi R}$ et $\frac{180(a'-a)}{2\pi R}$. Mais, quand les angles sont petits et qu'une exactitude extrême n'est pas indispensable, on remplace le second sinus par l'arc ou même les deux. Cela donne une formule simplifiée d'un usage beaucoup plus commode :

$$(546) \qquad T = \frac{Pr(a'+a)(a'-a)}{2R^2}.$$

Avec notre dynemètre en bois elle a toujours suffi.

Quant aux frottements, ils sont très-faibles, et la correction qui les concerne est facile à obtenir; nous l'avons étudiée après avoir dressé un tableau des écarts observés pendant cent oscillations exécutées librement par le balancier du dynemètre.

Première série d'expériences.

241. Afin d'apprécier le dégré de confiance que mérite notre premier appareil, construit assez grossièrement, nous avons jugé à propos de l'employer à la mesure d'un travail T connu. On a fixé en H, perpendiculairement au plan du balancier, une traverse qui portait un arc situé dans un plan vertical, ayant son centre sur l'axe et pour rayon $362^{mm},5$. Un fil fin enroulé sur cet arc dans une partie de sa longueur pendait verticalement et soutenait un poids q, qui montait ou descendait de quantités faciles à calculer au moyen de a' et de a; elles ont pour valeur $\frac{362,5}{R}(a'+a)$, et le travail a pour expression

$$(547) \qquad T_1 = q(a'+a)\frac{362,5}{R}.$$

Si les résistances passives étaient nulles, ainsi que les erreurs d'observation, on aurait $T_1 = T$; en réalité, T_1

doit surpasser T d'une quantité qui n'est autre chose que le travail produit par les résistances passives. On en obtient une valeur suffisamment approchée en observant la diminution 2δ éprouvée par a' après une oscillation double et prenant la moitié

(548) $$\frac{\mathrm{P}r(a'+a)\delta}{2\mathrm{R}^2}$$

du travail correspondant. Cela conduit à l'équation

(549) $$a'-a\pm\delta=\frac{362,5\times 2\mathrm{R}}{\mathrm{P}r}q.$$

On avait $\mathrm{R}=609$; $r=482,8$; $\mathrm{P}=30\,100$ milligrammes; ainsi, avec $q=2000$, la quantité $a'-a\pm\delta$ devait se montrer constante et égale à 60,76. Avec $q=3000$ on devait trouver 91,14, et, avec $q=4000$, la valeur constante 121,52. Après avoir noté le point de départ adopté pour une série d'expériences, et qu'on avait soin de prendre tantôt d'un côté du zéro, tantôt de l'autre, on brûlait le fil et on observait les écarts successifs pendant 10 ou 12 oscillations; chacun d'eux pouvait être comparé avec le précédent et le suivant, et donner ainsi deux vérifications. Les expériences étaient plusieurs fois répétées et les résultats concordaient généralement; lorsqu'ils différaient d'une unité, on prenait la moyenne.

$$q=2000$$

$$a=66-124-64-121\tfrac{1}{2}-61\tfrac{1}{2}$$
$$-119\tfrac{1}{2}-59-117-57-115.$$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
124	66	1	59
124	64	$1\frac{1}{4}$	$58\frac{3}{4}$
$121\frac{1}{2}$	64	$1\frac{1}{4}$	$58\frac{3}{4}$
$121\frac{1}{2}$	$61\frac{1}{2}$	1	59
$119\frac{1}{2}$	$61\frac{1}{2}$	1	59
$119\frac{1}{2}$	59	$1\frac{1}{4}$	$59\frac{1}{4}$
117	59	$1\frac{1}{4}$	$59\frac{1}{4}$
117	57	1	59
115	57	1	59

La moyenne des valeurs de $a' - a \pm \delta$ est 59, qui diffère de 60,76 de $\frac{1}{35}$ seulement; d'ailleurs, une partie de cette différence peut être attribuée à la perte de travail due aux oscillations du poids q; elles étaient fort peu amples, mais on n'a pas réussi à les éviter complétement. Avec

$$q = 3000$$

nous avons obtenu

$$a = 160 - 70\frac{1}{2} - 157\frac{1}{2} - 68 - 155 - 65\frac{1}{2} - 152 - 62\frac{1}{2} - 150 - 60 - 148 - 58 - 145.$$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
160	$70\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$	$88\frac{1}{4}$
$157\frac{1}{2}$	$70\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$	$88\frac{1}{4}$
$157\frac{1}{2}$	68	$1\frac{1}{4}$	$88\frac{1}{4}$
155	68	$1\frac{1}{4}$	$88\frac{1}{4}$
155	$65\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	88
152	$65\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	88
152	$62\frac{1}{2}$	1	$88\frac{1}{2}$
150	$62\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$	$88\frac{3}{4}$
150	60	1	89
148	60	1	89
148	58	$1\frac{1}{2}$	$88\frac{1}{2}$
145	58	$1\frac{1}{2}$	$88\frac{1}{2}$

La moyenne des valeurs de $a' - a \pm \delta$ est à peu près $88\frac{1}{2}$, qui diffère de 91,14 de 2,64 ou $\frac{1}{35}$; l'erreur relative est la même que dans le cas précédent. Avec

$$q = 4000$$

nous avons obtenu

$$a = 169 - 50 - 166 - 48 - 164 - 45 - 162 - 42 - 159 - 39 - 156 - 37 - 154.$$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
169	50	$1\frac{1}{2}$	$117\frac{1}{2}$
166	50	1	117
166	48	1	117
164	48	$1\frac{1}{2}$	$117\frac{1}{2}$
164	45	1	118
162	45	$1\frac{1}{2}$	$118\frac{1}{2}$
162	42	$1\frac{1}{2}$	$118\frac{1}{2}$
159	42	$1\frac{1}{2}$	$118\frac{1}{2}$
159	39	$1\frac{1}{2}$	$118\frac{1}{2}$
156	39	1	118
156	37	1	118
154	37	1	118

La moyenne est à peu près 118; sa différence avec 121,52 est 3,52 ou $\frac{1}{35}$ environ, comme avec $q = 2000$ et 3000.

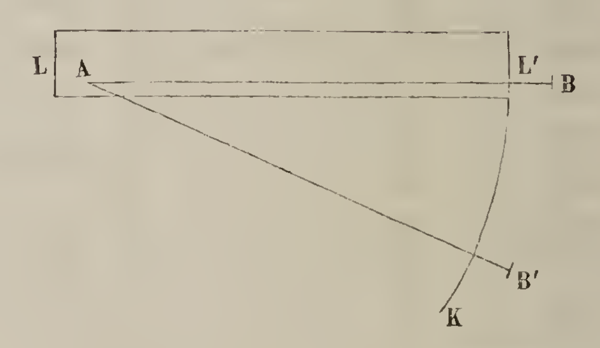
La conclusion à tirer de cette première série d'expériences est que notre instrument nous permet, malgré ses défauts, d'obtenir d'une manière directe à moins de $\frac{1}{35}$ près la mesure de travaux très-petits, variant ici de 205 000 à 521000 lorsqu'on emploie pour unité, comme dans nos recherches sur la capillarité, le milligramme élevé à 1 millimètre. Ces nombres exprimés en millidynes deviennent 0,205 et 0,521. Un appareil construit avec le même soin

que les balances de précision permettra sans nul doute d'atteindre au moins les dix-millioniémes de dyne ou kilogrammètre.

Seconde série d'expériences.

242. J'ai démontré par la théorie, il y a longtemps déjà, que, quand la surface d'un liquide croît ou décroît avec une lenteur extrême, un travail externe ayant pour valeur le produit de la variation de surface par la force de réunion est perdu ou gagné. Nous avons employé notre instrument, imaginé dans un autre but, à la vérification de ce théorème fondamental, d'abord pour les lames glycériques et ensuite pour un liquide quelconque. Dans le premier cas, nous utilisons un appareil déjà décrit dans mes précédents Mémoires et représenté *fig.* 43. Une lame horizontale LL′ fait

Fig. 43.



corps avec un arc de cercle L′K contenu dans un même plan, et qui a son centre en un point A où la lame présente un petit trou. Un fil AB, dont l'extrémité recourbée pénètre dans ce trou, peut tourner et décrire un secteur circulaire. La lame métallique LL′ est recouverte d'une couche du liquide de M. Plateau; il en résulte qu'une lame glycérique est engendrée pendant le mouvement : sa surface croît ou décroît proportionnellement au nombre des divisions parcourues par AB sur l'arc qui est divisé en millimètres. Pour faire une expérience, on attache un fil flexible fin en B par un bout, et au balancier du dynemètre par l'autre bout, de sorte que la surface glycérique croît et décroît pendant les oscillations. Deux observateurs lisent

l'un les numéros des divisions entre lesquelles se trouvent les millimètres parcourus sur L'K, et l'autre les nombres a et a' de millimètres que l'aiguille du balancier parcourt à droite et à gauche du zéro du dynemètre. On observait au moins deux oscillations complètes; dans les mêmes circonstances, les résultats concordaient assez souvent dans leurs parties entières; lorsqu'on obtenait des différences qui ne dépassaient jamais 1, on prenait la moyenne.

Expériences du 16 décembre 1866.

NUMÉROS des expériences. 1	2	3	4	5	6	7
1	326	179 ½	315	113	81 ½	100
2	300	154 ½	291	113	81 ½	100 ½
3	300	198 ½	291	83	52	72 ½
4	285	212	278	63	33	54
5	270	228	264	43	14	35
6	260	236	255	30	2	23
7	310	117 ½	298 ½	143	109	128 ½
8	300	131	289	128	95	114

Ici on a toujours observé deux oscillations seulement; au moment où l'on brûlait le fil, AB se trouvait sur la division de L'K marquée dans la seconde colonne et la pointe de l'aiguille sur la division indiquée dans la cinquième. La troisième et la quatrième colonne font connaître les positions de AB à la fin de la première et de la deuxième oscillation; la sixième et la septième colonne font connaître les positions correspondantes de l'aiguille du dynemètre. Dans la première expérience la surface S engendrée pendant la première oscillation a pour valeur, en tenant compte des deux faces de la lame,

(550) $$S = 248,5\left(326 - 179\frac{1}{2}\right) = 36406;$$

248,5 est le rayon du secteur glycérique. Pendant le retour ou la seconde oscillation, on a de même

(551) $$S' = 248,5\left(315 - 179\frac{1}{2}\right) = 33672.$$

Pendant la première oscillation le dynemètre perd un travail :

(552) $$T = \frac{Pr}{2R^2}(a' + a)(a' - a) = 194,5 \times 31,5\frac{Pr}{2R^2} = 120030,$$

et pendant la seconde il gagne

(553) $$T' = 181,5 \times 18,5\frac{Pr}{2R^2} = 65784.$$

Les valeurs de P, r, R sont les mêmes qué dans la série précédente, et l'on a

$$\log\frac{Pr}{2R^2} = 1,29207.$$

Pour obtenir le travail perdu ou gagné par unité de surface, par millimètre carré, il faut évidemment former les quotients $\frac{T}{S}$ et $\frac{T'}{S'}$, qui sont ici 3,297 et 1,954. Voici le tableau des résultats calculés de la sorte :

Nos des expériences.	Log S	Log S'	Log T	Log T'	$\frac{T}{S}$	$\frac{T'}{S'}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}+\frac{T'}{S'}\right)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}-\frac{T'}{S'}\right)$
1	4,56117	4,52727	5,07930	4,81812	3,297	1,954	2,626	0,677
2	4,55819	4,53046	5,07930	4,81812	3,320	1,939	2,629	0,690
3	4,40180	4,36147	4,91376	4,69899	3,251	2,175	2,713	0,538
4	4,25865	4,21487	4,75146	4,55381	3,111	2,183	2,647	0,464
5	4,01858	3,95163	4,51034	4,30449	3,103	2,254	2,678	0,425
6	3,77554	3,67408	4,24438	4,01223	2,943	2,178	2,560	0,382
7	4,67976	4,65301	5,22495	4,95776	3,509	2,017	2,763	0,746
8	4,62322	4,59399	5,15888	4,89097	3,433	1,981	2,707	0,726

Pendant que le dynemètre agrandit la lame, il surmonte en même temps les résistances passives; le travail $\frac{T}{S}$ qu'il donne pour chaque unité de surface produite est donc trop fort; pendant le mouvement contraire, le travail capillaire se transmet diminué du travail dû aux résistances passives. D'après cela, il est naturel de prendre la moyenne arithmétique $\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}+\frac{T'}{S'}\right)$ comme représentant la véritable valeur cherchée et la demi-différence $\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}-\frac{T'}{S'}\right)$ comme représentant le travail dû aux résistances passives ramené à l'unité de surface engendrée. Les valeurs de la demi-somme sont inscrites dans la huitième colonne du tableau; leur moyenne 2,67 est moindre que la valeur 2,85 obtenue en prenant la force de réunion du même liquide par les pesées, et la différence relative est $\frac{1}{16}$: une partie de cette différence doit être attribuée aux frémissements, quelquefois appréciables à l'œil, que le fil AB éprouve quand la lame glycérique se contracte. Lorsque la force capillaire conduit le dynemètre, le mouvement est moins régulier que dans le cas inverse.

Le 23 décembre 1866, de nouvelles expériences ont été effectuées, et cette fois on observait 6, 7 ou 8 oscillations avant d'arrêter l'appareil; on opérait plusieurs fois dans les mêmes conditions, et l'on prenait comme précédemment la moyenne s'il y avait lieu. Voici les nombres correspondants lus par les deux observateurs; ceux sur lesquels s'arrêtait l'aiguille du dynemètre sont contenus dans la première ligne :

Première Expérience.

103 — 121 — 87 — 107 — 74 — 94 — 62
120 — 287 — 132 — 277 — 142 — 267 — 151

Deuxième Expérience.

73 — 91,5 — 60 — 80 — 49 — 69 — 38 — 59 — 28
140 — 262 — 149 — 253,5 — 158 — 245 — 166 — 238 — 172

Troisième Expérience

43 — 63 — 32 — 53 — 23 — 44 — 15 — 36
160 — 238 — 168 — 231,5 — 175 — 224,5 — 181 — 218

Quatrième Expérience.

97 — 64 — 83 — 50,5 — 70 — 38,5 — 59 — 28 — 48
300 — 180,5 — 288,5 — 189,5 — 279,5 — 198 — 270,5 — 207,5 — 263

Cinquième Expérience.

67 — 36 — 56 — 26 — 47 — 17 — 38
270 — 193 — 262 — 200,5 — 254,5 — 207,5 — 248

La température était 3 $\frac{1}{2}$ degrés. Chaque groupe de deux oscillations consécutives peut être l'objet de calculs analogues à ceux qui précèdent ; les résultats obtenus se trouvent dans le tableau suivant :

Nos des expériences	Nos des groupes.	Log S	Log S′	Log T	Log T′	$\frac{T}{S}$	$\frac{T'}{S'}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}+\frac{T'}{S'}\right)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}-\frac{T'}{S'}\right)$
1	1	4,61805	4,58566	5,14161	4,89759	3,339	2,051	2,695	0,644
1	2	4,58566	4,55670	5,14161	4,88090	3,597	2,110	2,853	0,743
1	3	4,55670	4,52666	5,06826	4,88090	3,248	2,261	2,754	0,493
1	4	4,52670	4,49224	5,06826	4,81841	3,480	2,119	2,780	0,680
1	5	4,49224	4,45979	4,99034	4,81841	3,149	2,284	2,716	0,433
2	6	4,48169	4,44841	4,97079	4,77541	3,084	2,123	2,603	0,480
2	7	4,44841	4,41445	4,97079	4,73923	3,330	2,112	2,721	0,609
2	8	4,41445	4,37533	4,89402	4,73923	3,017	2,312	2,665	0,352
2	9	4,37533	4,33485	4,89402	4,66498	3,301	2,139	2,720	0,581
2	10	4,33485	4,29296	4,81281	4,66498	3,006	2,355	2,680	0,326
2	11	4,29296	4,25266	4,81281	4,60106	3,310	2,231	2,770	0,540
2	12	4,25266	4,21487	4,72295	4,60106	2,953	2,433	2,693	0,260
3	13	4,28742	4,24043	4,76115	4,61841	2,977	2,388	2,682	0,295
3	14	4,24043	4,19810	4,76115	4,54371	3,317	2,216	2,766	0,550
3	15	4,19810	4,14738	4,65000	4,54371	2,831	2,491	2,661	0,170
3	16	4,14738	4,08994	4,65000	4,44036	3,181	2,241	2,711	0,470
3	17	4,08994	4,03382	4,52532	4,44036	2,725	2,550	2,637	0,088
3	18	4,03382	3,96353	4,52532	4,32186	3,101	2,282	2,691	0,409
4	19	4,47270	4,42875	5,01741	4,73814	3,505	2,039	2,772	0,733
4	20	4,42875	4,39097	4,92943	4,73814	3,167	2,224	2,696	0,471
4	21	4,39097	4,34957	4,92943	4,66309	3,455	2,058	2,756	0,699
4	22	4,34957	4,30649	4,82581	4,66309	2,994	2,273	2,634	0,361
4	23	4,30649	4,25567	4,82581	4,59282	3,306	2,173	2,740	0,567
4	24	4,25567	4,19467	4,72295	4,59282	2,933	2,501	2,717	0,216
4	25	4,19467	4,13962	4,72295	4,47391	3,375	2,159	2,767	0,608
5	26	4,28182	4,23418	4,79627	4,55689	3,269	2,102	2,686	0,583
5	27	4,23418	4,18421	4,68300	4,55689	2,811	2,359	2,585	0,226
5	28	4,18421	4,12772	4,68300	4,47761	3,154	2,238	2,696	0,458
5	29	4,12772	4,06743	4,57537	4,47761	2,804	2,571	2,688	0,117
5	30	4,06743	4,00279	4,57537	4,35465	3,221	2,248	2,735	0,486

La moyenne des valeurs de $\frac{1}{2}\left(\frac{T}{S}+\frac{T'}{S'}\right)$ est 2,71 ; elle est inférieure de $\frac{1}{20}$ à la force de réunion 2,85 trouvée par l'aréomètre. Cela tient, comme il a été dit plus haut, au frémissement du fil AB; cette circonstance, qui amène la transformation d'une certaine quantité de travail en chaleur, se présente surtout lorsque la force capillaire conduit le dynemètre, ainsi qu'on le voit en considérant les valeurs du travail des résistances passives qui sont plus grandes de deux en deux dans les groupes appartenant à une même expérience. Le dernier jour, nous avons obtenu un peu plus d'approximation, $\frac{1}{20}$ au lieu de $\frac{1}{16}$, à cause de l'habitude acquise de lire vite.

En ce qui concerne les variations de surface des lames glycériques, on peut considérer le théorème fondamental comme vérifié expérimentalement; nous ne nous attendions même pas à obtenir de suite une telle approximation avec un premier appareil destiné d'abord uniquement à servir de modèle, pour en commander un autre après quelques expériences préalables.

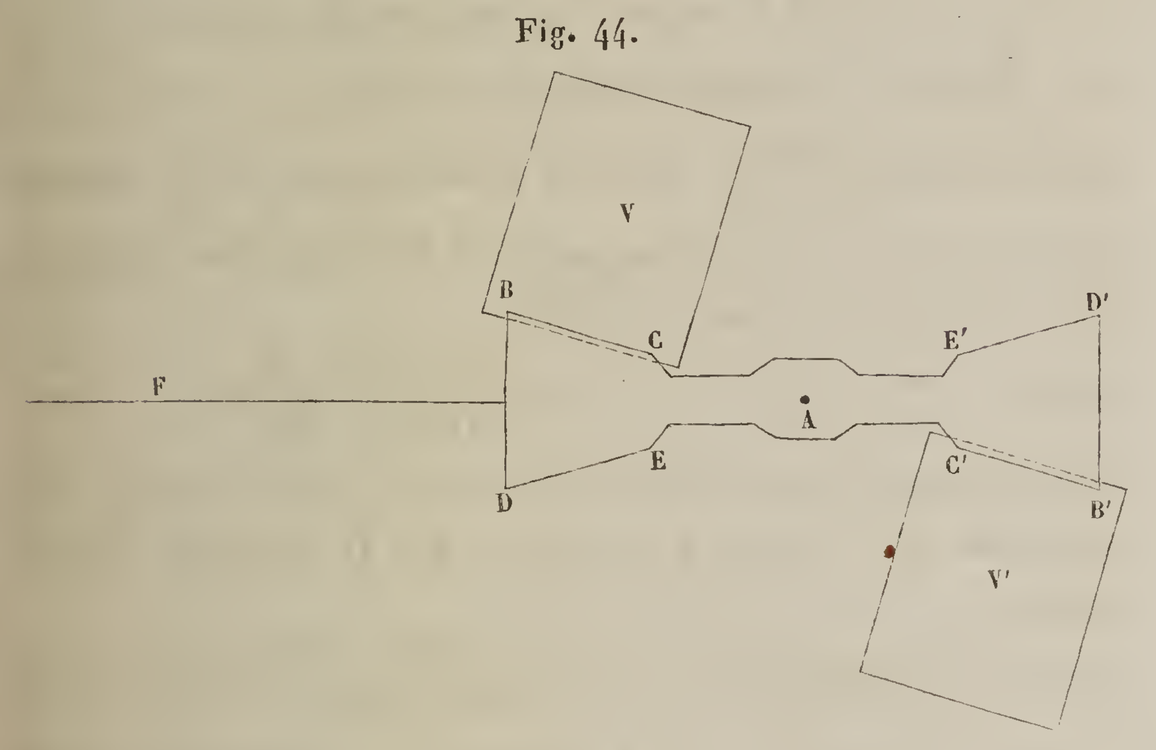
Troisième série d'expériences.

243. La disposition adoptée dans la seconde série ne peut servir que pour des liquides donnant des lames. Dans le cas général, il faut la changer. En voici une dont l'emploi est commode pour un liquide quelconque :

Une lame de bois horizontale, représentée au cinquième dans la *fig.* 44, est assujettie à tourner autour d'un axe A exactement vertical. En F, elle porte un fil d'acier roide dont le bout, éloigné de l'axe, décrit une circonférence de 318,5 de rayon; c'est cette extrémité, qu'on lie au moyen d'un long fil, fin, flexible, avec le dynemètre comme dans la série précédente. En BC, DE, se trouvent appliquées contre le bois, dont l'épaisseur est 10, deux lames métalliques

fixées par des vis de pression après qu'on a mis leurs bords inférieurs dans un même plan horizontal, ce dont on s'assure au moyen d'une surface mercurielle en équilibre.

Fig. 44.



Sur ces bords se trouve tendu un morceau de toile de coton qui présente une surface plane sans aspérités notables. Un vase rectangulaire V peu profond et que l'on peut faire monter et descendre à volonté, en maintenant son ouverture dans un plan horizontal, est placé au-dessous et réglé de manière à ce que l'étoffe tendue touche la surface du liquide qui le remplit. Pendant les oscillations du balancier, le contact a lieu sur une étendue qui varie à chaque instant, ce qui entraîne un gain ou une dépense de travail que le dynemètre fait connaître. Les expériences et les calculs se font comme dans le cas précédent, mais il importe de ne pas laisser une distance appréciable entre la surface du liquide dans le vase et la surface de l'étoffe, parce qu'alors un travail dû au poids du liquide soulevé, positif pour une oscillation et négatif pour l'oscillation suivante, se joindrait au travail capillaire et en altérerait la valeur.

De l'autre côté de l'axe se trouvent une autre lame d'étoffe B'C'D'E' et un autre vase V'; la surface mise à nu pendant une oscillation est donc quadruple d'un trapèze

ayant pour hauteur 56. Sa base moyenne est distante de l'axe de 86; elle se déduit du chemin parcouru par l'extrémité de la tige F en multipliant par la fraction $\frac{86}{318,5}$, et ce chemin lui-même se déduit de $a' + a$ en multipliant par la fraction $\frac{485,5}{609}$, dont le numérateur est la distance du point d'attache du dynemètre à la ligne des couteaux. On a donc pour travail calculé

$$(554) \qquad T_1 = 4 \times 56\,(a' + a)\,\frac{86 \times 485,5}{318,5 \times 609}\,F,$$

et l'équation (549) devient ici, en se rappelant que 7,5 est la valeur de F pour l'eau qui a été le premier liquide essayé,

$$(555) \quad a' - a \pm \delta = \frac{2R^2}{Pr} \cdot \frac{4 \times 56 \times 86 \times 485,5}{318,5 \times 609}\,F = 18,46.$$

Trois expériences ont été faites et reproduites chacune plusieurs fois; dans le cas d'un défaut de concordance, toujours léger, on prenait la moyenne. Voici les résultats obtenus en prenant pour écart initial 71:

$a = 71 - 83 - 63 - 76 - 56 - 69 - 49 - 63 - 43 - 56 - 37.$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
83	71	4	16
83	63	3,5	16,5
76	63	3,5	16,5
76	56	3,5	16,5
69	56	3,5	16,5
69	49	3	17
63	49	3	17
63	43	3,5	16,5
56	43	3,5	16,5
56	37	3,5	16,5

La moyenne des valeurs de $a' - a \pm \delta$ est 16,45, et la constance de ce nombre indiquée par la théorie se manifeste dans la limite des erreurs d'expériences.

82 ayant été pris ensuite pour écart initial, on a observé douze oscillations après avoir brûlé le fil, et on a obtenu les écarts successifs suivants :

$$a = 82 - 94 - 73 - 86 - 65 - 77 - 57 - 69 - 49 - 62 - 41 - 53 - 33.$$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
94	82	4,5	16,5
94	73	4	17
86	73	4	17
86	65	4,5	16,5
77	65	4	16
77	57	4	16
69	57	4	16
69	49	3,5	16,5
62	49	4	17
62	41	4,5	16,5
53	41	4	16
53	33	4	16

Avec 92 pour écart initial on a obtenu

$$a = 92 - 72 - 85 - 64 - 76 - 56 - 68 - 47 - 60 - 39 - 51 - 31.$$

a'	a	δ	$a' - a \pm \delta$
92	72	3,5	16,5
85	72	4	17
85	64	4,5	16,5
76	64	4	16
76	56	4	16
68	56	4,5	16,5
68	47	4	17
60	47	4	17
60	39	4,5	16,5
51	39	4	16
51	31	4	16

Le second et le troisième tableau donnent 16,42 et 16,46 pour moyennes des valenrs de $a' - \alpha \pm \delta$. La moyenne définitive 16,44 diffère de la valeur calculée 18,46 de 2,02, ou un peu moins de $\frac{1}{9}$. Eu égard aux difficultés de ce genre d'expériences et aux imperfections de nos appareils, ce résultat est satisfaisant, et le théorème fondamental de la capillarité doit être considéré comme vérifié expérimentalement d'une manière directe.

L'alcool amylique est le seul liquide que nous ayons, après l'eau, soumis à un examen analogue; il s'est montré difficilement maniable. Pour des causes que j'ai déjà étudiées, ce liquide sort du vase et se répand sur les supports avec assez de promptitude pour qu'il n'y ait lieu à compter sur des écarts successifs suffisamment approchés que pendant les deux ou trois premières oscillations. Même avec cette restriction, les valeurs de $a' - a \pm \delta$ fournies par le dynemètre ont été moins voisines de la valeur calculée; l'erreur s'est élevée à $\frac{1}{6}$ et quelquefois à $\frac{1}{5}$; elle a toujours été en moins, comme on devait le prévoir d'après la nature de sa cause.

LOIS DES ATTRACTIONS A TRÈS-PETITES DISTANCES (1).

244. A toutes les époques on a vu l'esprit humain, impatient de connaître les secrets de la nature, devancer l'observation dont il ne peut supporter la lenteur et bâtir des systèmes presque tous renversés bientôt par de nouvelles découvertes de faits. L'époque actuelle ne me paraît pas exempte d'une certaine témérité de ce genre, que je suis

(1) Le lecteur a pu trouver dans mes Mémoires un manque d'ordre qui tient à ce qu'au moment de la publication de chacun d'eux j'ignorais les résultats auxquels je devais parvenir plus tard. Je compte y remédier en publiant bientôt l'ensemble de mes recherches après les avoir mises en ordre et avoir rendu dans certaines parties la rédaction plus satisfaisante

loin de blâmer avec amertume et parce qu'elle se trouve chez quelques savants pour lesquels j'ai une estime profonde, et aussi parce qu'elle provoque des discussions et des recherches qui ne sont point sans utilité. Suivant moi, la théorie dans laquelle on n'admet qu'une substance matérielle, l'éther, et dans laquelle on considère l'attraction comme produite par des chocs, dépasse cette hardiesse modérée qui a si souvent servi aux progrès de la science. Dans les détails, cette explication des phénomènes me paraît présenter des difficultés insurmontables, plus encore quand on considère les attractions à très-petites distances, que dans l'étude des mouvements astronomiques. Bien convaincu que la science s'engage en ce moment dans une mauvaise voie, je me suis efforcé de déduire des expérienees de M. Regnault, par le calcul, les faits relatifs aux actions moléculaires qui s'y rattachent. Certains d'entre eux amèneront, je l'espère, les théoriciens à regarder les attractions et les répulsions mutuelles des atomes comme des conséquences *immédiates* de la loi générale de l'attraction universelle imposée à la matière par le Créateur dans le but de produire les harmonies que nous admirons. Les résultats obtenus par M. Regnault ont inspiré à tous une confiance que je partage au plus haut degré; chacun pourra d'ailleurs examiner mes raisonnements ainsi que mes calculs, et relire les beaux Mémoires de MM. Isidore Pierre, Favre et Silbermann, dans lesquels j'ai dû puiser divers nombres. Si mes conséquences sont jugées les unes incontestables et les autres probables, l'hypothèse que je combats devra au moins rendre compte des premières ou être abandonnée.

Dans le tome IX des *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, p. 330 à 345, je suis arrivé, à la suite d'une première étude des actions moléculaires, à exprimer l'attraction d'une particule matérielle sur une autre par la somme de trois termes, dont l'un, le terme astronomique, est com-

plétement négligeable à des distances inférieures au rayon ε de la sphère d'attraction sensible. L'un des deux autres prédomine dans les forces de réunion ; il est le même pour tous les corps simples, à cela près d'un coefficient constant égal à l'inverse de l'équivalent chimique ou d'un nombre e en rapport simple avec lui. Enfin, le troisième terme prédomine à son tour dans les attractions au contact, qui dépendent presque uniquement des attractions s'exerçant à des distances moindres qu'une quantité ε' très-petite par rapport à ε; on va voir par leur étude détaillée que ce terme est, comme le précédent, le même pour tous les corps simples, à cela près d'un coefficient constant ; mais ce coefficient égale le carré de l'inverse d'un nombre e en rapport simple avec l'équivalent chimique. On peut donc représenter l'attraction de deux particules de poids 1, appartenant à un même corps simple, par le trinôme

(556) $$\frac{R_0}{e^0} + \frac{R_1}{e^1} + \frac{R_2}{e^2}.$$

e^0, e^1, e^2 représentent les puissances entières de l'équivalent chimique ou d'un nombre en rapport simple avec lui ; R_0, R_1, R_2 désignent des fonctions de la distance inconnues, si ce n'est la première, dont on fait en astronomie un usage continuel, ainsi que dans certaines questions de physique. Si les deux particules appartiennent à des corps simples différents, le trinôme devient

(556 *bis*) $$R_0 + \frac{K(e+e_1)}{2ee_1} R_1 + \frac{K_1 R_2}{ee_1}.$$

K et K_1 sont des facteurs très-simples dont la valeur est souvent l'unité, et qui, pour certains cas, sont négatifs sans cesser d'être simples. En supposant égaux les nombres e, e_1, et faisant $K = K' = 1$, on retombe sur l'expression précédente.

J'ai montré précédemment qu'il est facile de comprendre comment le terme qui prédomine dans les attractions au

contact devient insensible dans les travaux de réunion; cela est tout aussi aisé lorsqu'on remplace les travaux par les forces de réunion considérées comme attractions d'angles.

245. Pour calculer l'attraction au contact a par millimètre carré et rapportée à la densité 1, on peut faire usage de plusieurs formules précédemment établies et que je vais rappeler. L'équation (48) [t. II, p. 201] les fait dépendre du coefficient de dilatation à pression constante α', du coefficient de compressibilité β et de la densité Δ; on a

$$(557) \qquad \frac{A}{\Delta^2} = a = \frac{10333\,(274 + t)\,\alpha'}{1000000\,\beta\Delta^2},$$

α', β, Δ étant relatifs à la même température t. Le coefficient de compressibilité est généralement inconnu; de plus, la formule ne peut être appliquée qu'avec défiance, attendu qu'il est certain pour l'eau, et très-probable pour un grand nombre de composés, que les variations dans le groupement des atomes altèrent α' et β de quantités fort appréciables contrairement à ce que suppose la théorie.

Je suis parvenu plus tard à la formule (282), t. VI, p. 283, qui fait dépendre l'attraction au contact de quantités beaucoup mieux connues. Cette formule

$$1000000\,A u = EL + 1000000\,A_1 v - 10333 p\,(v - u),$$

dans laquelle A_1 désigne l'attraction au contact dans la substance vaporisée; u et v les volumes du kilogramme à l'état liquide et à l'état gazeux, exprime que le travail de désagrégation totale à l'état liquide égale la chaleur latente moins le travail externe plus le travail de désagrégation à l'état de vapeur. Elle est assujettie aux mêmes restrictions, mais le travail interne physique est, pendant la vaporisation, fort considérable, et il y a tout lieu de croire que le travail correspondant aux variations qui surviennent dans le groupement des atomes peut être négligé dans une pre-

mière approximation. Nous l'admettrons comme une hypothèse dont l'exactitude très-fréquente sera rendue incontestable par l'ensemble des faits.

Pour rendre les calculs plus faciles, nous remarquerons d'abord qu'on a $\Delta u = 0{,}001$, ce qui permet de remplacer $1000000\,\mathrm{A}u$ par $1000\,a\,\Delta$; de même $1000000\,\mathrm{A}_1 v$ devient $1000\,\Delta\frac{u}{v}$, et on trouve

$$(558)\qquad 1000\,a\Delta = \frac{\mathrm{EL}}{1-\frac{u}{v}} - 10333\,pv.$$

On peut souvent négliger $\frac{u}{v}$ en comparaison de 1; on peut même supprimer $10333\,pv$, généralement huit à quinze fois moindre que le premier terme du second membre, lorsqu'on n'a pas besoin d'une grande approximation. Dans ce cas, il est préférable d'employer la formule

$$(559)\qquad 1000\,a\Delta = 0{,}9\,\mathrm{EL}.$$

Au lieu des chaleurs latentes, il est fort utile, dans certains cas, de pouvoir faire usage des tensions maximum; on rend leur emploi facile en substituant pour la fraction $\frac{\mathrm{EL}}{v-u}$, dans la formule (558), sa valeur tirée de la formule de Clapeyron (t. III, p. 84); cela donne

$$(560)\qquad a\Delta = 10{,}333\,pv\left[(274{,}4+t)\frac{p'}{p} - 1\right].$$

La même substitution faite dans (559), en négligeant u en présence de v, conduit à

$$(561)\qquad a\Delta = 0{,}9 \times 10{,}333\,pv\,(274+t)\frac{p'}{p}.$$

Pour rendre la formule (557) facilement applicable aux corps solides dont le coefficient de compressibilité est généralement inconnu, remplaçons β par son expression au

moyen du coefficient d'élasticité Q; il vient

$$(562) \qquad a = \frac{274,4\alpha' Q}{1\,000\,000\,K\,\Delta^2}$$

pour les températures peu différentes de celle de la glace fondante. K désigne un nombre auquel Poisson attribue la valeur $\frac{3}{2}$, tandis que M. Cagnard le croit égal à 2, et M. Wertheim à l'unité seulement. Les théoriciens ont basé leurs calculs relatifs à l'élasticité sur des hypothèses incertaines, et les observateurs n'ont soumis à leurs expériences que des corps trop peu variés pour qu'on puisse, dans l'état actuel de la science, affirmer même que K est constant pour tous les corps solides. Voici les résultats obtenus pour cinq métaux, en supposant, avec M. Wertheim, K = 1 :

NOMS.	Δ	e	α'	Q	A	a	ae^2	MOY.
Fer...........	7,8	28	0,0000124	18600	189,9	3,121	2447	
Fer...........	"	"	"	20800	212,3	3,490	2736	2591
Cuivre.......	8,9	32	0,0000171	10520	148,1	1,870	1914	
Cuivre.......	"	"	"	12450	175,3	2,213	2266	2070
Palladium....	11,3	53	0,0000100	9789	80,59	0,6311	1773	
Palladium ..	"	"	"	11044	90,93	0,7121	2000	1887
Or..........	19,25	98	0,000015	8131	101,1	0,2728	2620	
Or..........	"	"	"	5584	69,42	0,1874	1799	2209
Platine.......	22	99	0,0000090	15520	115,0	0,2376	2329	
Platine.......	"	"	"	17150	127,1	0,2626	2573	2451

Ces métaux sont rangés ici dans l'ordre que leur assignent les équivalents chimiques, et cela rend facile à apercevoir la loi qui régit les attractions au contact ramenées à l'unité de poids spécifique. A l'inspection de la septième colonne, on reconnaît de suite qu'elles décroissent plus vite que les inverses des équivalents : par exemple, l'équivalent de l'or est à peu près triple de celui du cuivre, et la valeur de a pour ce dernier métal est environ neuf fois plus grande.

S'il en était ainsi pour les autres corps simples, on serait conduit à la loi suivante :

Les attractions au contact des corps simples ramenées à l'unité de densité sont en raison inverse des carrés de leurs équivalents chimiques, ou, ce qui équivaut, *le produit de l'attraction au contact d'un corps simple ramenée à l'unité de poids spécifique par le carré de son équivalent est une quantité constante.*

La neuvième colonne du tableau renferme ces produits dont la moyenne est 2242. Les écarts pour ces cinq métaux sont moindres que ceux que l'on remarque pour un même métal quand on tient compte de l'incertitude des données; il y a donc lieu à admettre cette loi, car il paraît impossible d'attribuer au hasard les quatre vérifications dont il s'agit : elle sera d'ailleurs plus loin amplement confirmée.

Dans la formule (558), on peut presque toujours négliger $\frac{u}{v}$; cependant j'en ai tenu compte au moyen de la relation

(563) $$\frac{u}{v} = \frac{1,3\,\mathrm{D}p}{1000\,\Delta(1+\alpha t)}.$$

pv a été obtenu par la formule

(564) $$pv = \frac{1+\alpha t}{1,3\,\mathrm{D}},$$

dans laquelle, comme dans la précédente, D désigne la densité de la vapeur par rapport à l'air. Pour l'acide carbonique, afin d'éviter les erreurs de la loi de Mariotte, je me suis servi de l'équation

(565) $$pv = 0,507149\,(1 + 0,003688\,t) - 0,0036345\,p$$

donnée précédemment (t. IV, p. 452).

Application à l'eau. — Dans l'eau, le groupement moléculaire change considérablement, comme on le sait; il est donc naturel de s'attendre à ne point trouver pour *a*

exactement la même valeur de zéro à 100 degrés, au moyen des données très-dignes de confiance qu'on possède pour ce liquide; le tableau suivant montre en effet des différences assez notables :

t	*a* CALCULÉ par la formule (558).	*a* CALCULÉ par la formule (560).	L OBSERVÉ.	L CALCULÉ.	DIFFÉRENCES.
0	250,12	242,5	606,5	547,4	59
10	246,67	237,8	599,5	548,4	51
20	243,57	236,9	592,6	548,7	44
30	240,72	235,5	585,7	548,4	37
40	238,00	234,1	578,7	547,8	31
50	235,42	232,6	571,6	546,7	25
60	233,05	231,2	564,7	545,3	19
70	230,70	229,6	557,6	543,6	13
80	228,51	228,4	550,6	541,6	9
90	226,35	227,4	543,5	539,4	4
100	224,49	226,1	536,5	536,8	0

Si dans la formule (558) on néglige $\frac{u}{v}$, et si on remplace *a* par 224,49, on trouve

$$(566) \qquad L = \frac{1000\Delta}{E}\left(224{,}49 + \frac{10{,}333pv}{\Delta}\right).$$

C'est au moyen de cette expression que j'ai calculé les valeurs de L contenues dans la cinquième colonne.

A 100 degrés, les variations dans le groupement moléculaire sont probablement moins à craindre. Pour cette raison, j'emploierai désormais pour valeur de *a* le nombre

$$a = 225{,}3,$$

qui est la moyenne entre 224,5 et 226,1, obtenus par les chaleurs latentes et les forces élastiques à cette température.

Alcool méthylique, CH, HO. — En employant pour la

température de l'ébullition 66°, 78 la valeur

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},58558$$

due à M. Regnault, la valeur $\log \Delta = \bar{1},87692$ due à M. Is. Pierre, et $D = 1,12$, on trouve, au moyen de la formule (560),

$$a = 143,15.$$

Alcool vinique, 2CH, HO. — Les mêmes expérimentateurs ont donné : $\log \frac{p'}{p} = \bar{2},60039$; $\log \Delta = \bar{1},87236$, pour la température d'ébullition 78°, 26. On a, d'après Gay-Lussac, $D = 1,6123$; il en résulte

$$a = 111,74.$$

Éther vinique, 4CH,HO. — Pour cette substance, les données sont, à 34°, 97,

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},55377, \quad \log \Delta = \bar{1},84290, \quad D = 2,586.$$

Cela conduit à

$$a = 50,42.$$

Si l'on emploie la chaleur latente 91 au lieu des forces élastiques, on trouve

$$a = 56,64.$$

Alcool amylique, 5CH, HO. — Lorsqu'on met dans la formule (558)

$$L = 120,38, \quad \log \Delta = \bar{1},85551, \quad D = 3,147,$$

elle donne

$$a = 67,81.$$

Acide butyrique, C^2H^2O. — Avec $L = 115$, $\Delta = 0,8363$, nombres relatifs à la température 163 degrés, et $D = 3,0492$, on obtient

$$a = 54,77.$$

Éther acétique, C^2H^2O. — A 74 degrés on a, d'après

M. Regnault, L = 111,6; d'après M. Is. Pierre, Δ = 0,8222. En y joignant D = 3,0492, on trouve

$$a = 55,0.$$

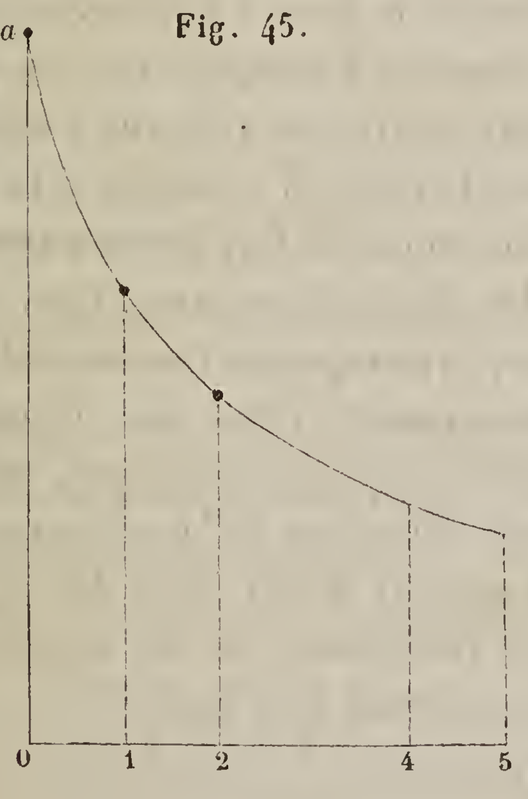
L'acide butyrique et l'éther acétique sont des substances isomères que j'ai rapprochées à dessein pour faire voir que l'attraction au contact, ramenée à l'unité de densité, ne dépend pas du groupement moléculaire ; plus loin, on verra que cette vérité ne peut plus faire l'objet d'un doute, car l'attraction exercée par un corps simple sur lui-même ou sur un autre corps simple se montrera la même quelles que soient les combinaisons dans lesquelles ces éléments se trouvent engagés. Cela étant, on peut, dans tous les calculs d'attraction au contact, multiplier ou diviser tous les exposants d'une formule par un même nombre, puisque cela ne change point la composition centésimale.

Les alcools et les éthers simples sont tous renfermés dans la formule

$$n\text{CH}, \text{HO},$$

qui s'applique à l'eau quand on fait $n = 0$, et à l'hydrogène carboné CH lorsqu'on suppose $n = \infty$.

Fig. 45.



En prenant n pour abscisse et a pour ordonnée, on

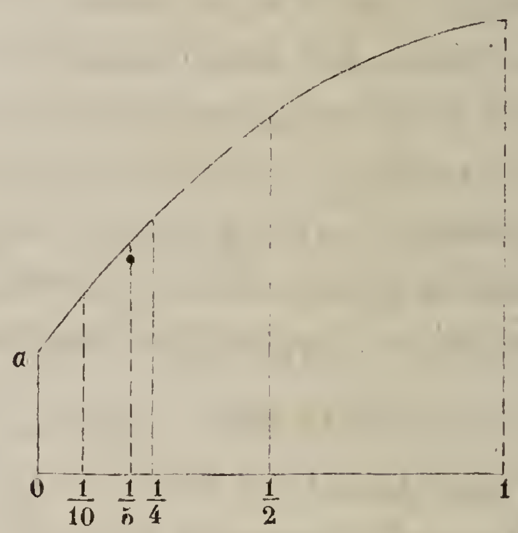
trace facilement la courbe des attractions au contact des substances de cette classe; elle est représentée dans la *fig.* 45.

Si l'on prend au contraire pour abscisse $\frac{1}{n}$ et pour formule générale

$$CH, \frac{1}{n} HO,$$

on obtient une autre courbe qui, prolongée de sentiment,

Fig. 46.



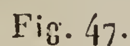
donne la valeur de *a* pour l'hydrogène carboné CH; mais il n'y a pas beaucoup à compter sur son exactitude.

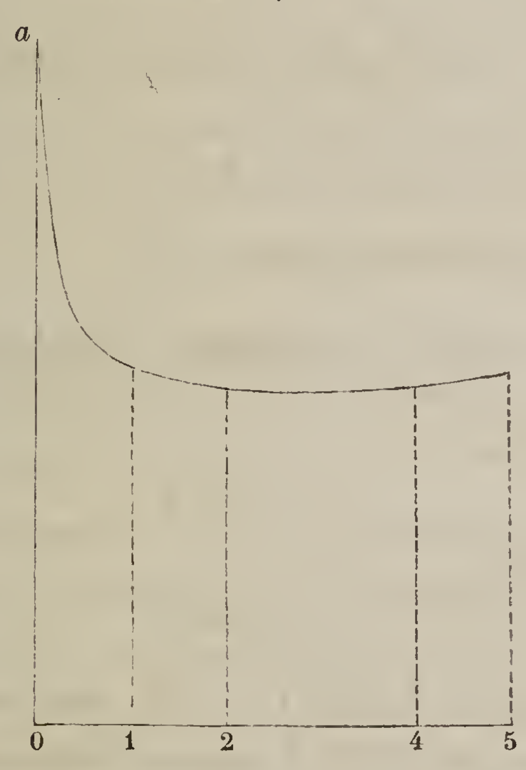
Dans ces deux figures on voit que l'éther sulfurique sort de la série dans laquelle il resterait si la valeur de *a* était 78 au lieu de 50,42 ou 56,64, qu'on a trouvée par les forces élastiques et les chaleurs latentes. Ceci marque que, dans cette substance, le groupement moléculaire varie beaucoup pendant le changement d'état. Les forces de réunion, ramenées à l'unité de poids spécifique, ne dépendent aussi que de la nature chimique de la substance; comme il n'y a point de changement d'état dans les expériences qui les donnent, il est intéressant de les étudier dans les mêmes substances. Les valeurs de *f* sont :

Pour l'eau.......................... 7,5,
Pour l'alcool méthylique.......... 3,776,

Pour l'alcool vinique.............. 3,719,
Pour l'éther vinique.............. 3,570,
Pour l'alcool amylique........... 3,716.

Cette dernière force de réunion avait été trouvée d'abord un peu plus grande ; mais, après une complète purification, le nombre qui vient d'être donné a été obtenu par l'aréomètre; il diffère fort peut de 3,732 trouvé par l'ascension dans un tube. Ces résultats se placent très-bien sur une même courbe quand on prend pour abscisse n, comme on le voit dans la *fig.* 47. Ici l'anomalie présentée par l'éther


Fig. 47.



vinique, en ce qui concerne les attractions au contact, ne se manifeste plus.

En dehors du groupe des alcools et des éthers, j'ai pu me procurer les données nécessaires pour calculer les attractions au contact de quelques corps contenant aussi pour éléments le carbone, l'oxygène et l'hydrogène.

Benzine, C^2H. — M. Regnault donne, pour la température 80 degrés, $h' = 23,145$, $h = 760$, et M. Longuinine donne $\Delta = 0,8126$; on a d'ailleurs $D = 2,695$. De là

il résulte

$$a = 47,54.$$

Essence de térébenthine, C^5H^4. — A 155 degrés, on a

$$h' = 16,989, \quad h = 686,3, \quad D = 4,698, \quad \Delta = 0,74?$$

Il en résulte

$$a = 34,73.$$

Acide carbonique, CO^2. — A la température — 8 degrés, on a, d'après M. Regnault,

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},45349;$$

en y joignant

$$\Delta = 0,98 \quad \text{et} \quad D = 1,529,$$

on trouve

$$a = 27,2.$$

A 27 degrés, les données sont

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},34884, \quad \Delta = 0,72,$$

et l'on en conclut

$$a = 25,2.$$

La moyenne est

$$a = 26,2.$$

Acide acétique, $C^4H^3O^3$. — A 120 degrés, la chaleur latente trouvée par MM. Favre et Silbermann est 102. La densité est environ 0,944 ; cela donne

$$a = 42,16.$$

Acétone, C^3H^3O. — A 55 degrés, on a, d'après M. Regnault,

$$h' = 25,762, \quad h = 725,95;$$

si l'on y joint $\Delta = 0,75$ et $D = 2,0036$, on obtient

$$a = 68,31.$$

246. Avant de faire connaître les attractions au contact

des corps qui ne sont pas formés exclusivement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, pour lesquels j'ai pu me procurer des données suffisantes, je vais soumettre au calcul les résultats précédents, afin d'en déduire les conséquences qu'ils renferment. Je suivrai la même marche que pour les forces de réunion, et j'emploierai une notation analogue. a_{H}^{O}, par exemple, désignera l'attraction au contact par millimètre carré qui a lieu quand de l'hydrogène et de l'oxygène, ayant la même densité que l'eau, sont séparés par un plan qui leur sert de limite commune; a_{O}^{O}, ou plus simplement a_{O}, s'applique au cas d'une substance unique, l'oxygène, par exemple, dans l'intérieur de laquelle on imagine une section plane. Si la densité est Δ pour le corps H et Δ' pour le corps O, l'attraction au contact A devient $\Delta\Delta'$ fois plus considérable, et l'on a

$$A_{H}^{O} = \Delta\Delta' a_{H}^{O}.$$

Quand la même substance se trouve de part et d'autre du plan et avec une densité constante, cette formule devient

$$A = a\Delta^2,$$

et l'on retrouve l'équation (380), qui nous a souvent servi.

A l'aide de cette notation, il est facile de développer la valeur de l'attraction au contact d'un composé quelconque; il suffit d'écrire qu'elle égale la somme des attractions au contact des éléments. Prenons pour exemple la benzine $C^2H = 13$, qui, en lui supposant la densité 1 pour faciliter les calculs, contient de l'hydrogène ayant pour densité $\frac{1}{13}$ et du carbone ayant pour densité $\frac{12}{13}$. On aura

$$a = \left(\frac{1}{13}\right)^2 a_{H} + \left(\frac{12}{13}\right)^2 a_{C} + 2 \times \frac{1}{13} \times \frac{12}{13} a_{C}^{H}.$$

Le dernier terme est double, parce qu'il exprime l'attraction de l'hydrogène situé de chaque côté du plan sur le carbone situé de l'autre côté. Si nous chassons le déno-

minateur et si nous remplaçons a par sa valeur donnée à l'article *Benzine*, il vient

(567) $$8034,9 = 4.6^2 a_C + a_H + 24 a_C^H.$$

C'est l'équation de la benzine; elle fournit une relation entre les quantités inconnues a_H, a_C, a_C^H. Dans les équations des corps étudiés jusqu'ici se trouvent encore comme inconnues a_O, a_H^O, a_C^O; mais elles sont assez nombreuses pour fournir les valeurs de toutes ces quantités. Toutefois, il est très-utile, surtout afin d'apprécier plus sûrement l'approximation sur laquelle on peut compter, d'éviter autant que possible la complication des calculs; dans ce but, je vais procéder d'abord à la recherche des trois premières inconnues seulement. L'équation de l'essence de térébenthine est

(568) $$40141 = 25.6^2 a_C + 16 a_H + 240 a_C^H.$$

Pour en obtenir une troisième, je considère chacun des corps appartenant au groupe nCH,HO comme formé du corps binaire HO = 9, et du composé CH = 7. Alors l'équation générale est

(569) $$a = \frac{81 a_{HO} + 126 a_{CH}^{HO} n + 49 a_{CH} n^2}{(7n + 9)^2}.$$

L'étude de l'eau a donné $81 a_{HO} = 18249$. Pour obtenir les valeurs de $126 a_{CH}^{HO}$ et de $49 a_{CH}$, appliquons la formule aux alcools méthylique et éthylique, en faisant $n = 1$ et $n = 2$; il vient

(570) $$126 a_{CH}^{HO} + 49 a_{CH} = 36647 - 18249 = 18398,$$

(571) $$2.126 a_{CH}^{HO} + 4.49 a_{CH} = 59109 - 18249 = 40860.$$

De là on tire, après avoir divisé (571) par 2,

(572) $$49 a_{CH} = 20430 - 18398 = 2032,$$

(573) $$126 a_{CH}^{HO} = 2.18398 - 20430 = 16366;$$

mais la valeur de $49\,a'_{CH}$, différence faible obtenue avec des nombres très-grands, peut présenter une erreur relative considérable. Sans perdre de vue cette remarque, joignons-la cependant aux équations de la benzine et de l'essence de térébenthine, puis, après l'avoir développée, ce qui donne

(574) $$2032 = 6^2 a_C + a_H + 12\,a_C^H,$$

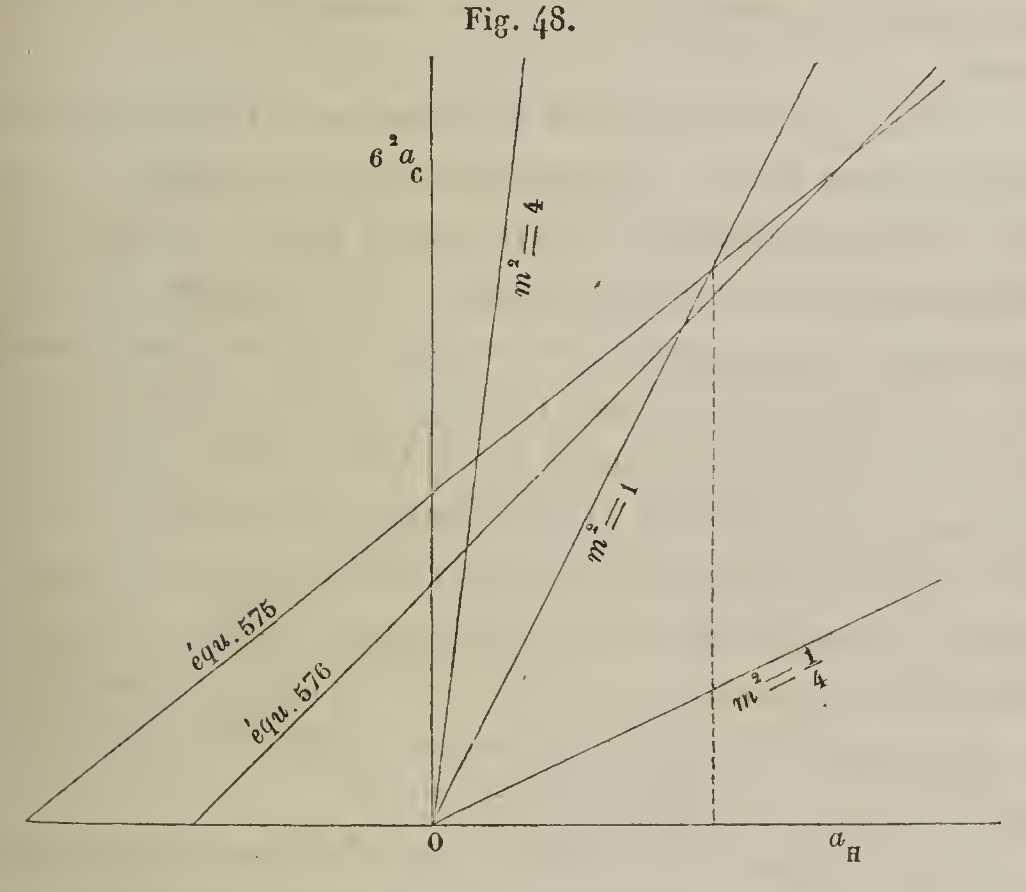
éliminons a_C^H; cela conduit aux deux relations

(575) $$6701,66 = 2,5 \times 6^2 a_C - a_H,$$

(576) $$3970,9 = 2 \times 6^2 a_C - a_H,$$

dont la première seule mérite confiance, parce qu'elle est obtenue sans faire usage de (572). Pour faire cesser

Fig. 48.



l'incertitude résultant de la grande erreur possible sur le premier membre de (576), nous remarquerons que $6^2 a_C$ doit égaler a_H d'après la loi relative aux éléments, ou bien en être un multiple par un carré simple $m^2 = 9, 4, 1, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}$.

Or il suffit de construire les droites (*fig.* 48) représentées par (575) et (576) quand on prend pour abscisse a_H et pour ordonnée $6^2 a_C$, pour voir de suite que, parmi les droites $6^2 a_C = m^2 a_H$, celle que donne $m^2 = 1$ est seule acceptable. L'échelle des ordonnées est de 1 millimètre et celle des abscisses de $\frac{1}{2}$ millimètre pour 100 unités.

Ce point étant éclairci, les équations (575) et (576) donnent

$$(577)\quad a_H = 4467{,}8;\ a_C = 107{,}5;\ a_C^H = -596;\ 24 a_C^H = -14304.$$

La valeur de $49 a_{CH}$ peut alors être calculée au moyen de son expression (574), et l'on trouve 1784 au lieu de 2032. Ces calculs nous mettent en présence de deux faits remarquables, certains, quoique non observables directement :

1° Si l'on pouvait amener l'hydrogène à l'état solide et le réduire en un fil de 1 millimètre carré de section, on aurait à vaincre, pour le rompre, une force de 4468 kilogrammes environ, en supposant qu'il prenne la même densité que l'eau; cette force serait 100 fois plus considérable si l'hydrogène, que l'on a souvent rapproché des métaux, avait pour densité 10 à l'état solide. Toutefois, il ne faut point oublier que la charge qui produit la rupture est puissamment aidée par la force expansive due à la chaleur, laquelle devient probablement nulle au moment même de la séparation ; mais alors la densité et l'attraction ont été amoindries dans une proportion qu'il paraît impossible de déterminer aujourd'hui.

2° L'hydrogène et le carbone, qui s'attirent à de grandes distances, se repoussent énergiquement à des distances faibles, et si ces deux corps étaient placés l'un d'un côté, l'autre de l'autre côté d'un même plan, il faudrait, pour les maintenir en contact, une force de 596 kilogrammes par millimètre carré dans le cas où ils auraient même densité

que l'eau. De l'hydrogène pur, en contact dans les circonstances normales avec la surface parfaitement nette d'un diamant, serait repoussé avec une force qui, exprimée en atmosphères, s'élèverait à

$$\frac{596 \times 3,5 \times 0,0013 \times 0,0693}{10333} = 18.$$

Un contact véritable serait donc impossible; le vide se produirait, au contraire, mais seulement jusqu'à une distance moindre que ε', et par conséquent très-petite. Un amas de poussière de diamant suffisamment fine serait imperméable à l'hydrogène.

Maintenant la formule générale des éthers et des alcools (569) peut être complétement mise en nombres : elle est

(578) $$a = \frac{18249 + 16366n + 1784n^2}{(7n+9)^2}.$$

Si l'on y fait $n = 5$ pour l'appliquer à l'alcool amylique, on trouve $a = 74,7$. Ce nombre surpasse de $\frac{1}{10}$ celui que donne l'expérience, à cause des variations de groupement moléculaire qui accompagnent le changement d'état; cependant, il sera facile d'améliorer la formule (578) en évitant de la calculer avec des données relatives aux faibles valeurs de n seulement : j'attendrai, pour le faire, que j'aie des données suffisantes pour plusieurs grandes valeurs de la variable. Il n'y a point pour a de maximum ou minimum; car la valeur

$$n = \frac{9}{7} \cdot \frac{a_{HO} - a_{CH}^{HO}}{a_{CH} - a_{CH}^{HO}},$$

qui annule la dérivée, est négative. Si on l'applique aux forces de réunion en changeant a en f, on trouve $n = 6,38$; la *fig.* 47 indique un minimum moins éloigné.

Dans cette théorie, le nombre fondamental est l'attraction au contact dans l'hydrogène ayant pour densité 1, et

la loi relative aux corps simples a pour expression algébrique

$$a = \frac{a_H}{e^2},$$

ou bien

(579) $$ae^2 = a_H.$$

Pour un corps simple tel que le mercure, dont les forces élastiques et les densités sont bien connues, les erreurs à craindre sont probablement moins graves. Les valeurs de a, calculées au moyen des données de M. Regnault pour les températures 150 degrés, 250 degrés, 350 degrés, sont 1,8; 2,0; 2,2. Elles croissent avec la température au lieu de diminuer comme pour l'eau; les causes d'erreur agissent en sens contraire. Il y a lieu évidemment à prendre pour e la moitié 50 de l'équivalent employé par les chimistes, et l'on obtient

$$ae^2 = 5000,$$

avec la moyenne

$$a = 2,0$$

des nombres donnés par l'expérience. Cette valeur de a_H surpasse de $\frac{1}{10}$ celle qui a été obtenue par la benzine et l'essence de térébenthine; elle me paraît mériter plus de confiance, et je l'adopte provisoirement.

Seconde loi. — La loi relative aux corps simples ne m'a présenté aucune exception. Si l'on veut chercher à l'étendre aux composés, il semble naturel de les représenter par une formule dans laquelle la somme des exposants soit 1 : par exemple, le sulfure de carbonne sera représenté par $S^{\frac{2}{3}} C^{\frac{1}{3}} = \frac{38}{3} \cdot \frac{38}{3}$ est un nombre dans lequel se trouve *un seul équivalent* formé de deux tiers d'équivalent de soufre et d'un tiers d'équivalent de carbone; c'est ce que j'appelle l'équivalent du sulfure de carbone, et cette définition

est facile à généraliser. En appelant A, B, C,... les équivalents des corps simples, et α, β, γ,... les nombres d'équivalents de chacun d'eux qui entrent dans le composé, on a pour expression générale $\frac{\Sigma A \alpha}{\Sigma \alpha}$ et pour valeur de l'attraction au contact $a_H \cdot \left(\frac{\Sigma \alpha}{\Sigma A \alpha}\right)^2$. Je me bornerai à faire application de la loi étendue hypothétiquement de la sorte aux composés binaires; on a, en développant,

$$(580) \quad a = \frac{(\alpha+\beta)^2}{(A\alpha+B\beta)^2} a_H = \frac{A^2\alpha^2 a_A + B^2\beta^2 a_B + 2AB\alpha\beta a_A^B}{(A\alpha+B\beta)^2}.$$

Les quantités a_A, a_B peuvent être remplacées par $\frac{a_H}{A^2}$, $\frac{a_H}{B^2}$; il en résulte des réductions qui conduisent à la formule très-simple

$$(581) \qquad a_A^B = \frac{a_H}{AB},$$

qui équivaut à la précédente, même dans le cas d'un composé quelconque. Elle renferme la loi suivante :

L'attraction au contact de deux corps simples ramenés à la densité de l'eau, égale le nombre fondamental divisé par le produit de leurs équivalents. La première loi en est un cas particulier, et on la retrouve en faisant $A = B$. La seconde loi énoncée de la sorte souffre beaucoup d'exceptions; pour savoir si elle s'applique, il est indifférent de déduire a_A^B de l'équation du composé, ou de former le produit de la valeur de a par le carré de l'équivalent défini plus haut. Pour l'eau, cet équivalent est $\frac{9}{2}$, et le produit

$$ae^2 = 225,3 \times \frac{81}{4} = 4562$$

nous offre une première vérification de la seconde loi de

laquelle on conclut, sans entrer de nouveau dans les détails,

(582) $$a_H^O = \frac{a_H}{1 \times 8}.$$

247. Revenons maintenant à la recherche des inconnues que contiennent les équations des corps composés de carbone, oxygène, hydrogène ; elle sera facilitée par la relation que nous venons d'obtenir. Profitons-en pour écrire, en les simplifiant, les équations de l'acide butyrique et de l'acide acétique,

$$55228 = 12 a_H + 8^2 a_O + 4 \times 48 a_C^O:$$
$$195474 = 43 a_H + 9 \times 8^2 a_O + 24 \times 48 a_C^O.$$

Joignons-y l'équation de l'acide carbonique qui donne, sans accumulation d'erreurs, l'expression de $48\, a_C^O$.

$$12681 = a_H + 4 \times 8^2 a_O + 4 \times 48 a_C^O.$$

Les deux premières, après substitution de $48\, a_O^C$, deviennent

$$42547 = 11 a_H - 3 \times 8^2 a_O,$$
$$119388 = 37 a_H - 15 \times 8^2 a_O,$$

et il est facile maintenant de constater que, pour l'oxygène, on a $e = 8$ ou $8^2 a_O = a_H$; car cette hypothèse conduit à $a_H = 5318$ et $a_H = 5427$. En supposant $8^2 a_O = 4 a_H$ ou $8^2 a_O = \frac{a_H}{4}$, on obtient des valeurs de a_H inégales et très-éloignées de celle que donne le mercure. On a donc

(583) $$a_O = \frac{a_H}{8^2},$$

et par suite l'équation de l'acide carbonique donne

(584) $$-48_C^O = 3080.$$

Ce résultat permet de calculer directement, d'une ma-

nière complète, la formule des alcools et des éthers, qui devient

$$(585) \qquad a = \frac{(4 + 4n + 2n^2)\, a_H - 13312n - 7152n^2}{(7n + 9)^2}.$$

Si l'on applique successivement l'équation (581) aux corps A, B et aux corps A', B', la comparaison donne

$$(586) \qquad \text{AB}\, a_A^B = \text{A}'\text{B}'\, a_{A'}^{B'}.$$

Pour l'hydrogène et le carbone, le produit n'égale point a_H, et la seconde loi est en défaut; il en est de même pour le carbone et l'oxygène, mais les produits 3080 et 3576, tous deux négatifs, ne diffèrent pas extrêmement de leur moyenne et pourraient être considérés comme satisfaisant à l'équation qui précède.

Pour terminer ce qui a rapport aux substances composées exclusivement d'oxygène, hydrogène, carbone, on peut substituer dans leurs équations ces deux valeurs numériques de a_C^O et a_C^H, puis les expressions de a_C, a_O, a_H^O trouvées en fonction de a_H et données d'ailleurs par les deux lois; chacune de ces équations fournit alors une valeur du nombre fondamental, et, en procédant de la sorte, on obtient, pour la première ou la seconde loi, autant de vérifications moins 3 qu'il y a de lignes dans le tableau; car il faut seulement distraire l'équation du mercure qui donne a_H et les équations qui donnent a_C^H et a_C^O. Voici le tableau des résultats, auxquels je joins ceux qui proviennent de quelques composés qui seront étudiés plus loin :

NOMS des substances.	FORMULES.	e	t	Δ	L	$\log \frac{p'}{p}$	a	ae^2
Eau................	HO	4,5	100°	0,95863	536,5	$\bar{2}$,55358	225,3	4562
Alcool méthylique...	CH^2O		66,78	0,75323		$\bar{2}$,58558	143,15	5711
Alcool éthylique.....	C^2H^3O		78,26	0,74535		$\bar{2}$,60039	111,74	5717
Éther éthylique.	C^4H^5O		34,97	0,69647		$\bar{2}$,55377	56,64	4716
Alcool amylique.....	C^5H^6O		131,8	0,7170	120,38		67,81	5090
Acide buthyrique....	C^2H^2O		163	0,8363	115,0		54,77	5187,5
Éther acétique.	C^2H^2O		74	0,8222	111,6		55,0	5196
Benzine.	C^2H		80	0,8126		$\bar{2}$,48365	47,54	4468
Essence de térébenth.	C^5H^4		155	0,74?		$\bar{2}$,39366	34,73	4468
Acide carbonique....	CO^2		—8	0,98?		$\bar{2}$,45349	26,2	5000
Acide acétique......	$C^4H^3O^3$		120	0,944?	102		42,16	5180
Acétone.	C^3H^3O		55	0,75?		$\bar{2}$,55007	68,31	5612
Mercure............	Hg	50					2,0	5000
Chlorure de carbone.	CCl^4	$\frac{77}{4}$	75	1,4823		$\bar{2}$,48590	12,49	4628
Éther chlohydrique..	$C^4H^5Cl^{1,5}$		12,5	0,90343		$\bar{2}$,57077	40,196	4447
Chloroforme........	$C^2HCl^{4,5}$		60	1,4130		$\bar{2}$,52322	16,924	4900
Brome..............	Br	$\frac{80}{3}$	63	2,9688	44,21		5,870	4174
Éther bromhydrique.	$C^4H^5Br^3$		38,37	1,3952		$\bar{2}$,59640	20,35	5104
Hydrocarb. de brome.	$C^2H^2Br^3$		131,6	1,89?		$\bar{2}$,44327	9,88	5040
Iode...............	I	$\frac{127}{3}$	175	3,9186	23,95		2,270	4068
Éther iodhydrique...	$C^4H^5I^3$		55	1,850		$\bar{2}$,53429	9,7492	5139
Soufre..............	S	16	450	1,554?		$\bar{2}$,20418	21,70	5556
Sulfure de carbone...	CS^2	$\frac{88}{3}$	46,20	1,2258		$\bar{2}$,49857	26,36	4361
Gaz sulfhydrique....	SH		0	0,89?		$\bar{2}$,47052	53,58	5161
Acide sulfureux.	SO^2		—10	1,4612		$\bar{2}$,64797	25,30	5182
Cyanogène..........	CAz		2,2	0,866?		$\bar{2}$,54363	44,66	5031
Protoxyde d'azote....	Az^2O		0	0,9370		$\bar{2}$,33858	27,83	4840
Protoxyde d'azote....			20	0,8365		$\bar{2}$,32142	34,72	
Chlorure de bore....	$Bo^2Cl^{4,5}$		17	1,35		$\bar{2}$,55130	14,48	4722
Chlorure d'étain.....	Sn^2Cl^3		115,4	1,984	29,82		5,9197	4002
Phosphore.	Ph	$\frac{31}{3}$	290	1,55?		$\bar{2}$,55810?	46,83	5000
Chlorure phosphoreux	Ph^2Cl^3		74	1,4825		$\bar{2}$,48709	14,011	4709
Chlorure de silicium.	$SiCl^{4,5}$		60	1,4034		$\bar{2}$,18825	4,864	4720
Chlorure d'arsenic...	As^2Cl^3		138,8	1,92217	45,31		9,22	5400

L'inspection de ce tableau prouve qu'il est nécessaire, dans ce genre de recherches, de tolérer des écarts de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{10}$, dont les causes sont d'ailleurs connues. On n'hésitera point, malgré cela, à admettre les lois servant de bases aux calculs qui précèdent si l'on remarque que, dans la comparaison de l'hydrogène et du mercure, par exemple, on est forcé de se servir de la valeur de a_{H} donnée par des moyens qui amènent des accumulations d'erreurs, et de multiplier par 2500 la quantité α_{Hg} très-petite et par conséquent difficile à déduire des expériences avec une grande exactitude. Au reste, je vais indiquer encore quelques autres vérifications.

248. *Chlorure de carbone.* — A la température 75 degrés on a, d'après M. Regnault, $h' = 22,214$, $h = 725,66$, et, d'après M. Isid. Pierre, $\Delta = 1,4823$. En y joignant $D = 5,3364$, on trouve

$$a = 12,49,$$

ce qui donne pour équation du bichlorure de carbone, en posant $71 = \text{K}e$,

$$74\,054 = (1 + \text{K}^2)\, a_{\text{H}} + 12\text{K}e\, a_{\text{C}}^{\text{Cl}}.$$

Pour savoir si la seconde loi s'applique à cette substance, il faut remplacer $6ca_{\text{C}}^{\text{Cl}}$ par a_{H}, ce qui conduit à l'équation

$$(\text{K}^2 + 2\text{K} + 1)\, a_{\text{H}} = (\text{K} + 1)^2\, a_{\text{H}} = 74\,054;$$

$\text{K} = 3$ donne ensuite

$$(587) \qquad e = \frac{71}{3}, \quad a_{\text{H}} = 4628, \quad \left(\frac{71}{3}\right)^2 a_{\text{Cl}} = a_{\text{H}}.$$

C'est la seule valeur de K acceptable; elle va d'ailleurs être confirmée, et l'on peut regarder le corps qui nous occupe comme offrant une vérification de la seconde loi.

Éther chlorhydrique. — A la température $12^\circ,5$, on a

$$h' = 28,29, \quad h = 761,835, \quad \Delta = 0,90343, \quad D = 2,227;$$

avec ces données on trouve

$$a = 40,196,$$

et pour équation de l'éther chlorhydrique, après avoir remplacé $240\,a_C^H$ par $-143\,040$ et a_{Cl}, a_C^{Cl} par leurs expressions en a_H qui viennent d'être obtenues,

$$310270 = 55,25\,a_H + 5 \times 71\,a_H^{Cl}.$$

En remplaçant $71\,a_H^{Cl}$ par $3\,a_H$, il vient

(588) $$\frac{71}{3}\,a_H^{Cl} = a_H = 4447,$$

et l'on a une nouvelle vérification de la seconde loi.

Chloroforme. — A 60 degrés les données sont

$$h' = 25,201, \quad h = 755,44, \quad \Delta = 1,4130, \quad D = 4,1407,$$

et il en résulte

$$a = 16,924.$$

L'équation du chloroforme, après réductions produites par la substitution des quantités maintenant connues, se réduit à

$$a_H = 4900.$$

Elle confirme avec une approximation suffisante ce qui a rapport au bichlorure de carbone et à l'éther chlorhydrique.

La valeur de e admise pour le chlore est les deux tiers de l'équivalent chimique 35,5. Si l'on remplaçait cet équivalent par 72, en changeant les formules usitées, il satisferait à la loi de Proust, se rapprocherait de 80 et de 127, admis pour deux corps analogues, le brome et l'iode; enfin, il serait triple du nombre e obtenu par les attractions au contact, et ce rapport se présente comme on va le voir pour le brome et l'iode.

Brome. — A la température de 63 degrés, on a, d'après M. Regnault, $\lambda = 50,95$; la chaleur spécifique est 0,107,

ce qui donne $L = 44,21$. On a d'ailleurs $D = 5,544$, et, d'après M. Is. Pierre, $\Delta = 2,9688$; il en résulte

$$a = 5,870.$$

On en conclut

$$e = \frac{80}{3},$$

puis

$$ae^2 = 4174.$$

Cette valeur est trop faible, et cependant le dénominateur de e ne peut être remplacé ni par 2 ni par 4, puisqu'il en résulterait pour ae^2 les valeurs inacceptables 1855 et 7420.

Ether bromhydrique. — A 38°,37, M. Regnault a donné $h' = 30,006$; $h = 760$, et, d'après M. Is. Pierre, $\Delta = 1,3952$; en y joignant $D = 3,7058$, on trouve,

$$a = 20,35.$$

L'équation de l'éther bromhydrique est, après réductions,

$$377710 = 50\, a_{\text{H}} + 30 \times \frac{80}{3}\, a_{\text{H}}^{\text{Br}} + 24 \times 6 \times \frac{80}{3}\, a_{\text{C}}^{\text{Br}}.$$

Il est évident que la seconde loi est ici en défaut, quoique les analogies du chlore et du brome portent d'abord à supposer le contraire.

Hydrocarbure de brome. — A la température 131°,6, on a

$$h' = 21,09;\quad h = 760;\quad D = 6,514;\quad \Delta = 1,89.$$

Il en résulte

$$a = 9,88$$

et l'équation

$$115921 = 17\, a_{\text{H}} + 12 \times \frac{80}{3}\, a_{\text{H}}^{\text{Br}} + 12 \times 6 \times \frac{80}{3}\, a_{\text{C}}^{\text{Br}}.$$

Posons

$$\frac{80}{3}\, a_{\text{H}}^{\text{Br}} = x a_{\text{H}} \quad \text{et} \quad 6 \times \frac{80}{3}\, a_{\text{C}}^{\text{Br}} = y a_{\text{H}};$$

déjà nous avons appris en étudiant l'éther bromhydrique

que x et y n'égalent point l'unité comme le veut la seconde loi. Mais si l'on profite des deux équations qui renferment ces quantités pour en calculer les valeurs, on trouve à très-peu près

$$x = 2 \quad \text{et} \quad y = -\frac{3}{2};$$

c'est-à-dire que l'on a

$$1 \times \frac{80}{3} a_{\text{H}}^{\text{Br}} = 2\, a_{\text{H}} \quad \text{et} \quad 6 \times \frac{80}{3} a_{\text{C}}^{\text{Br}} = -\frac{3}{2} a_{\text{H}}.$$

Ces relations réduisent l'équation de l'éther bromhydrique à

$$a_{\text{H}} = 5104$$

et celle de l'hydrocarbure de brome à

$$a_{\text{H}} = 5040.$$

En même temps, elles conduisent à modifier et à étendre la seconde loi qu'on peut énoncer de la sorte :

Si, pour deux éléments quelconques, on forme le produit de leur attraction au contact par les nombres e, e' en rapports simples avec leurs équivalents et que fait connaître leur étude ou celle de l'ensemble des composés dans lesquels ils entrent, on obtient l'attraction au contact de l'hydrogène ou un multiple par un nombre k positif ou négatif simple. Alors la valeur de e^2 pour un composé quelconque s'obtiendrait en divisant le carré de la formule chimique mise en nombres, par la somme des carrés de ses exposants et de leurs doubles produits multipliés respectivement par les valeurs convenables de k. Il y aura lieu de rechercher si les équivalents des composés définis de la sorte peuvent être utiles en chimie.

On pourrait peut-être faire rentrer dans cette loi $6 \times 8\, a_{\text{C}}^{\text{O}}$ et $6\, a_{\text{C}}^{\text{H}}$ en les supposant égaux, au signe près, à $-\frac{2 a_{\text{H}}}{3}$, ce qui exigerait pour a_{C}^{O} la valeur $a_{\text{H}} = 4620$ et pour a_{C}^{H} la valeur $a_{\text{H}} = 5364$.

Iode. — A 175 degrés, on a, d'après MM. Favre et Silbermann, $L = 23,95$; en y joignant $D = 8,716$ et $\Delta = 3,9186$, on trouve

$$a = 2,270$$

et l'on en conclut

(589) $$e = \frac{127}{3}; \quad ae^2 = 4068.$$

Cette valeur du nombre fondamental est trop faible; mais elle serait plus considérable sans doute si l'on connaissait la véritable valeur de Δ au lieu de celle que j'ai calculée au moyen de coefficients de dilatation pour des intervalles de températures qui ne sont pas les mêmes que dans le calcul.

Éther iodhydrique. — A 55 degrés on a

$$h' = 14,825; \quad h = 433,21; \quad D = 5,47; \quad \Delta = 1,850.$$

Il en résulte

$$a = 9,7492$$

et l'équation

$$380300 = 50\, a_{\rm H} + 30 \times \frac{127}{3}\, a^{\rm I}_{\rm H} + 24 \times 6 \times \frac{127}{3}\, a^{\rm I}_{\rm C}.$$

Si l'on pose

$$\frac{127}{3} a^{\rm I}_{\rm H} = x a_{\rm H} \quad \text{et} \quad 6 \times \frac{127}{3}\, a^{\rm I}_{\rm C} = y a_{\rm H},$$

on arrive, en remarquant que 380300 égale 5139×74, à

$$30x + 24y = 24.$$

Cette relation est vérifiée quand on y fait, par analogie avec le brome, $x = 2$ et $y = -\frac{3}{2}$; mais cette solution n'est pas certaine parce que le second membre 24 peut être modifié, et aussi parce qu'il existe d'autres solutions simples entre lesquelles on ne pourra choisir à coup sûr qu'en étudiant d'autres substances contenant de l'iode.

Soufre. — A la température de 450 degrés on a, d'après M. Regnault

$$h' = 12,48; \quad h = 779,89;$$

si l'on y joint $\Delta = 1,554$? et $D = 6,654$, on obtient

$$a = 21,70.$$

Il en résulte

$$e = 16; \quad ae^2 = 5556.$$

Sulfure de carbone, $CS^2 = 38$. — A 46°,20 les données sont

$$h' = 23,954; \quad h = 760; \quad D = 2,63; \quad \Delta = 1,2258.$$

Il en résulte

$$a = 26,36 \quad \text{et} \quad \left(\frac{38}{3}\right)^2 a = ae^2 = 4361.$$

Le sulfure de carbone fournit encore une vérification de la seconde loi.

Gaz sulfhydrique. — A 0 degré on a

$$h' = 242,477; \quad h = 8206,29; \quad D = 1,1912; \quad \Delta = 0,89?$$

Il en résulte

$$a = 53,58$$

et l'équation

$$15484 = 2a_H + 32\, a_S^H;$$

pour que la seconde loi fût applicable à cette substance avec le coefficient $\frac{1}{2}$, il faudrait qu'on eût

$$(590) \qquad 16\, a_S^H = \frac{1}{2} a_H \quad \text{et} \quad a_H = \frac{15484}{3} = 5161.$$

Acide sulfureux, $SO^2 = 32$. — A la température de 10 degrés, on a

$$h' = 33,90; \quad h = 762,49; \quad \Delta = 1,4612; \quad D = 2,234.$$

Avec ces données on trouve

$$a = 25,30$$

et l'équation

$$25910 = 5a_H + 4 \times 8 \times 16\, a_S^O.$$

Il est probable que $8 \times 16 a_S^0$ est nul, et il en résulte

$$a_H = 5182.$$

Ammoniaque. — A la température de 10 degrés, M. Regnault donne

$$h' = 162,539; \quad h = 4612,19$$

et, d'après M. d'Andréeff, on a

$$\Delta = 0,6232.$$

Si l'on y joint $D = 0,591$, on trouve

$$a = 203.$$

L'étude de l'ensemble des composés d'azote montre que $e = \frac{14}{2} = 7$; l'équation de l'ammoniaque est donc

$$58646 = 13\, a_H + 12 \times 7\, a_H^{Az},$$

et l'on voit que a_H^{Az} est nul ou négatif. La première hypothèse donne

$$a_H = 4511.$$

Cyanogène. — A 2°,2 on a, d'après Faraday,

$$\frac{p'}{p} = \frac{1}{28,6}; \quad \Delta = 0,866; \quad D = 1,806;$$

il en résulte

$$A = 44,66$$

et l'équation

$$30190 = 8\, a_H + 8 \times 6 \times 7\, a_C^{Az},$$

d'où l'on conclut

(591) $$-6 \times 7\, a_C^{Az} = \frac{1}{4} a_H; \quad a_H = 5031.$$

Protoxyde d'azote. — A 0 degré on a, d'après M. Regnault,

$$h' = 597,944; \quad h = 27421$$

et, d'après M. d'Andréeff,

$$\Delta = 0,9370.$$

En y joignant $D = 1,527$, on trouve

$$a = 27,83.$$

A 20 degrés, les données sont

$$h' = 880,974; \quad h = 42028; \quad \Delta = 0,8365$$

et il en résulte

$$a = 34,72.$$

Si l'on adopte provisoirement la valeur intermédiaire 30, on arrive à l'équation

$$14520 = 5 a_H + 4 \times 7 \times 8 \, a^{O}_{Az}.$$

On ne peut guère douter de l'application de la seconde loi avec le coefficient $-\frac{1}{2}$, et l'on a

(592) $$7 \times 8 \, a^{O}_{Az} = -\frac{1}{2} a_H; \quad a_H = 4840.$$

Chlorure de bore. — A 17 degrés, M. Regnault donne

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},55130,$$

et, d'après MM. Wöhler et Deville, on a

$$\Delta = 1,35.$$

Si l'on y joint $D = 4,07$, on trouve

$$a = 14,48.$$

En adoptant pour le bore $e = \frac{10,89}{2}$, il en résulte pour le chlorure de bore $e = \frac{117,39}{6,5}$, ce qui donne

$$ae^2 = 4722$$

et fournit une nouvelle vérification de la seconde loi.

Chlorure d'étain. — A 115°,4, on a

$$L = 29,82; \quad \Delta = 1,984; \quad D = 9,2,$$

ce qui donne

$$a = 5,9197.$$

Il est probable que, pour l'étain, la valeur de e égale $\frac{59}{2}$, nombre fourni par la force de réunion de ce métal; il en résulte pour le chlorure d'étain,

$$e = \frac{130}{5} = 26$$

et par suite

$$ae^2 = 4002.$$

Phosphore. — Pour cette substance, les données précises manquent. M. Schrœtter, dans le t. XXIV de la 3e série des *Annales de Chimie et de Physique*, p. 415, donne *avec réserves* pour forces élastiques en millimètres aux températures 165, 170, 180, 200, 209, 218, 226, 230 degrés les nombres 120, 173, 204, 266, 339, 359, 393, 514. J'en ai déduit pour $\log \frac{p'}{p}$, aux températures 167°,5; 175, 190, 209, 221, 224, 228 degrés, les valeurs $\bar{2},85947$, $\bar{2},21605$, $\bar{2},12029$, $\bar{2},18329$, $\bar{2},05320$, $\bar{2},47445$, $\bar{2},82463$. Il est difficile de tirer parti de ces résultats pour calculer l'attraction au contact. J'ai préféré me servir de la valeur $e = \frac{31}{3}$ obtenue par les forces de réunion pour le phosphore; elle est probablement convenable aussi pour les attractions au contact, et elle donne

$$a = \frac{5000}{\left(\frac{31}{3}\right)^2} = 46,83.$$

Si maintenant on emploie pour une première approximation 1,5 comme densité du phosphore à 290 degrés, la formule (561) donne

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},55810.$$

Ce nombre ne sort pas des limites entre lesquelles se trouvent renfermés ceux qui sont déduits des expériences de M. Schrœtter.

Chlorure phosphoreux. — A 74 degrés on a, d'après M. Regnault,

$$h' = 23,4566; \quad h = 764,1534,$$

et, d'après M. Is. Pierre,

$$\Delta = 1,4825.$$

Si on y joint D = 4,742, on trouve

$$a = 14,011.$$

Le chlorure phosphoreux est composé de 31 de phosphore et de 106,5 de chlore. Sa formule, en employant les valeurs des équivalents données par les attractions au contact pour le phosphore et le chlore, est $Ph^3\,Cl^{\frac{9}{2}} = 137,5$. L'équivalent de ce composé est donc

$$e = \frac{137,5}{7,5} = 18,33,$$

et l'on en conclut

$$a e^2 = 4709,$$

ce qui constitue une vérification de la seconde loi.

Chlorure de silicium. — A 60 degrés on a

$$h' = 12,915; \quad h = 837,23; \quad \Delta = 1,4034; \quad D = 5,94;$$

on en conclut

$$a = 4,864$$

et l'équation

$$79060 = 21,25\, a_H + 9 \times 21 \times \frac{71}{3}\, a_{Si}^{Cl}.$$

Il est évident que $21 \times \frac{71}{3} a_{Si}^{Cl}$ est négatif; si nous le supposons égal à $\frac{a_H}{2}$ en valeur absolue, il vient

$$a_H = 4720.$$

Mais ce résultat aurait besoin d'être confirmé.

Chlorure d'arsenic. — A 138°,8 on a

$$L = 45,31; \quad \Delta = 1,92217; \quad D = 6,2667.$$

Il en résulte

$$a = 9,22$$

et si l'on suppose pour l'arsenic $e = \frac{75}{3}$,

$$ae^2 = \left(\frac{181,5}{7,5}\right)^2 a = 5400.$$

249. *Conclusion.* — En résumé, il existe, même en écartant les résultats douteux qu'il sera facile de modifier plus tard, trop de vérifications de la première loi pour qu'on puisse refuser de l'admettre comme certaine, surtout si l'on considère que les écarts ne sont que de $\frac{1}{10}$ alors que les valeurs de e^2 varient de 1 à 2500.

La seconde loi est moins bien établie; son exactitude est cependant fort difficile à contester après tout ce qui précède.

Ici le peu d'approximation a pour cause les variations de structure; dans l'étude des forces de réunion, la cause se trouve dans le changement de densité que les liquides éprouvent en passant de l'intérieur à la surface. Avec des expériences plus nombreuses et bien choisies, on arrivera sans doute à vaincre ces difficultés. J'ai fait connaître dans mon sixième Mémoire une marche qu'on peut suivre pour les forces de réunion.

La quantité $a\Delta^2$ ou A se présente, ainsi que F, sous trois aspects différents; j'ai fait voir qu'avec un choix convenable des unités, le nombre qui la représente exprime :

1° La dérivée du travail interne;

2° L'attraction au contact;

3° Le travail de désagrégation totale.

Applications.

250. Maintenant que sa valeur est connue pour beaucoup de corps simples ou composés, il est facile de s'en servir pour résoudre diverses questions très-difficiles sans son

8.

emploi. Il suffira de donner quelques exemples, et, pour abréger les calculs, je ferai usage des formules simplifiées (559) et (561); avec les équations (558) et (560), on obtiendrait une plus grande approximation probable.

Chlore liquide. — Pour le chlore on a

$$e = \frac{71}{3}$$

et par conséquent

$$a = \frac{5000 \times 9}{71^2} = 8,927.$$

La densité est 1,33? au point d'ébullition — 33°,6 déterminé par M. Regnault. Cela suffit pour qu'on puisse tirer des formules

$$\text{L} = 30,43; \quad h' = 14,6.$$

La valeur de h' est à peu près égale à celle que donne le mercure sous la même pression.

Carbone. — Pour cette substance, l'attraction au contact est

$$a = \frac{5000}{36} = 138,9.$$

A la température ordinaire, la densité du carbone cristallisé est 3,5 ; si l'on admet 3 comme valeur au point d'ébullition inconnu, il en résulte

$$\text{L} = 1068.$$

Gaz oléfiant. — A — 6°,7, on a, d'après Faraday,

$$\log \frac{p'}{p} = \bar{2},42225;$$

si l'on y joint D = 0,985 et $a = \dfrac{5000 \times 2 - 7152}{49} = 58,12$, on trouve pour valeur de la densité qui, je crois, n'a point encore été observée,

$$\Delta = 0,93.$$

Oxygène. — On a d'abord

$$a = \frac{5000}{64} = 78,12,$$

et, comme ce gaz n'a pas été liquéfié, on ne peut obtenir, en se bornant toujours à une première approximation, que le quotient

$$\frac{L}{\Delta} = 200.$$

251. *Loi des chaleurs latentes.* — Si l'on remplace dans la formule (559) Δ par $\Delta_0 (1 + \alpha t)$, α désignant le coefficient moyen de dilatation et 0,9 par K; puis qu'on divise l'une par l'autre les équations obtenues en faisant l'application à deux liquides différents, il vient

$$\frac{L}{L_1} = \frac{\Delta_0 a}{\Delta_1 a_1} \cdot \frac{K_1}{K} \cdot \frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha t}. \tag{593}$$

M. Is. Pierre, à l'occasion de ses expériences remarquables, a fait des réflexions très-judicieuses sur les coefficients de dilatation; il faut en tenir grandement compte quand on veut beaucoup d'exactitude. Mais, dans une première approximation, on peut admettre que, pour la plupart des liquides, $1 + \alpha_1 t$ diffère peu de $1 + \alpha t$; la fraction $\frac{K_1}{K}$ obtenue en divisant l'un par l'autre les coefficients tous deux voisins du nombre 0,9 qui les remplace dans la formule abrégée est presque égale à 1. Ainsi on est en droit d'affirmer l'existence d'un nombre constant voisin de l'unité, intermédiaire entre les valeurs extrêmes, et qui peut être substitué sans beaucoup d'erreur au produit $\frac{K_1 (1 + \alpha_1 t)}{K (1 + \alpha t)}$. De là résulte la loi que j'ai donnée précédemment pour les chaleurs latentes (*Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. V, p. 441), et que j'ai vérifiée au moyen des expériences de M. Regnault.

252. *Loi de Regnault.* — La formule (561) donne de la même manière

$$\frac{p'}{p} : \frac{p'_1}{p_1} = \text{const.}, \tag{594}$$

et l'on voit que la théorie des attractions au contact fait retrouver la loi qui établit une liaison entre les forces élastiques de vapeurs diverses; elle est due à M. Regnault, et c'est en m'appuyant sur elle que j'ai obtenu d'abord la loi des chaleurs latentes.

Ces deux lois sont des conséquences de calculs dans lesquels on néglige les perturbations causées par les variations de structure des corps simples ou les variations de structure et de groupements chimiques dans les composés. Les nombreuses valeurs de a_{II} trouvées précédemment ne s'accordent qu'à $\frac{1}{10}$ près; cela suffit pour montrer que ces variations ne sont pas entièrement négligeables et qu'une exactitude très-grande en thermodynamique est incompatible avec l'hypothèse que le travail interne est fonction du volume seul. On est souvent forcé de faire usage de cette hypothèse; mais il ne faut point perdre de vue qu'elle n'est qu'approchée, et pas toujours suffisamment, comme on va le voir par l'examen de quelques chaleurs spécifiques.

253. *Chaleurs spécifiques.* — La quantité de chaleur c', dépensée pendant que la température de 1 kilogramme s'élève de 1 degré, se compose :

1° De la capacité vraie c;

2° Du travail interne;

3° Du travail externe.

La capacité vraie a été étudiée précédemment, on a

$$c = \frac{2,448\,\text{N}}{\text{D}_1}; \tag{595}$$

D_1 désignant la densité limite relative à l'hydrogène et

N le nombre des volumes des corps simples pris à l'état de vapeurs qui entrent dans un volume du composé.

Quant au travail interne, la théorie des attractions au contact permet actuellement de le calculer en le supposant, pour une première approximation, fonction du volume seul. 1 000 000 A ou 1 000 000 $a\Delta^2$ est sa dérivée par rapport au volume; il suffit de la multiplier par la variation du volume $\alpha' v$ et de diviser par E, ce qui donne

$$(596)\quad \frac{1\,000\,000\,A\alpha' v}{E} \quad \text{ou} \quad \frac{1000\,a\alpha'\Delta}{E} \quad \text{ou} \quad 0,9\,\alpha' L.$$

Le travail externe a pour valeur le produit du nombre 10333 par la variation de volume $\alpha' v$; exprimé en calories il est

$$(597)\quad \frac{10333\,\alpha' v}{E} \quad \text{ou} \quad \frac{10333\,\alpha'}{E\Delta},$$

et l'on arrive à l'équation

$$(598)\quad c' = \frac{2,448N}{D_1} + \frac{1\,000\,a\alpha'\Delta}{E} + \frac{10333\,\alpha'}{E\Delta}.$$

Mercure. — Pour ce liquide pris à 0 degré on a

$$N = 1;\ D_1 = 100;\ \alpha' = 0,00017905;\ \Delta = 13,596;\ a = 2,0$$

et il en résulte

$$c' = 0,02448 + 0,01123 + 0,000000314 = 0,0357.$$

L'expérience a donné le nombre 0,0333 qui est inférieur de $\frac{1}{14}$. Le travail externe est négligeable; il en est ainsi pour les solides et les liquides.

Eau à 100 degrés. — Les données sont

$$N = \frac{3}{2};\ D_1 = 9;\ \alpha' = 0,00086;\ \Delta = 0,95863;\ a = 225,3,$$

et l'on en conclut

$$c' = 0,4080 + 0,4285 = 0,8365.$$

M. Regnault a trouvé par expérience 1,008; il y a donc ici une erreur relative de $\frac{1}{6}$ environ.

Sulfure de carbone à 0 degré. — On a

$$N = \frac{2}{3};\ D_1 = 38;\ \alpha' = 0,0011398;\ \Delta = 1,293;\ a = 27,18$$

et il en résulte

$$c' = 0,0966 + 0,09242 = 0,1890.$$

L'expérience donne 0,2352; l'erreur relative est environ $\frac{1}{5}$.

Ces exemples suffisent pour montrer que le travail qui correspond aux variations de groupements moléculaires n'est pas négligeable.

Vapeur d'eau à 100 degrés. — On a

$$N = \frac{3}{2};\ D_1 = 9;\ \alpha' = 0,00367;$$

$$\Delta = \frac{0,0013 \times 0,622}{1,367};\ a = 225,3,$$

et il en résulte

$$c' = 0,4080 + 0,01123 + 0,1487 = 0,5679.$$

M. Regnault a trouvé par expérience 0,4805; l'erreur relative est $\frac{1}{5,5}$.

Expansion des gaz ou vapeurs sans travail externe.

254. Deux vases contiennent des volumes V et V′ d'une même substance gazeuse à 0 degré et sous les pressions p et $p' < p$: examinons ce qui doit arriver lorsqu'on les met en communication par une large ouverture, et qu'on suppose les parois sans influence sur les phénomènes de chaleur. Dans le premier vase, de la chaleur disparaît en quantité

équivalente à la force vive qui se produit; puis, dans le second vase, cette force vive se retransforme en chaleur. En même temps, un travail interne s'opère dans chaque masse gazeuse et il influe aussi sur les températures finales. Ainsi posé, le problème se complique, et l'on peut d'ailleurs supposer les deux températures initiales quelconques et différentes l'une de l'autre; je me propose d'y revenir après la publication des expériences de M. Regnault, mais je me bornerai ici à traiter le cas plus simple où, l'équilibre étant établi, on cherche seulement la température finale commune aux deux masses gazeuses. Il faut alors envisager le travail interne, et il est inutile de tenir compte des forces vives. Pour la première masse gazeuse, le travail de désagrégation totale est 1 000 000 AV ou 1 000 000 $a\Delta^2$V et la valeur de Δ est 0,0013 Dp si l'on nomme comme précédemment D la densité relative à l'air. La substitution donne

(599) $$\overline{1,3}^2 D^2 p^2 V a.$$

Après l'expansion, la pression est $p'' = \dfrac{pV + p'V'}{V + V'}$ et la masse gazeuze a pris un volume $\dfrac{pV}{p''}$ en négligeant la variation de température qui est sans influence sensible. Le travail de désagrégation totale est devenu

(600) $$\overline{1,3}^2 D^2 p V \frac{pV + p'V'}{V + V'} a,$$

et l'on a pour différence ou travail interne

(601) $$\overline{1,3}^2 D^2 p (p - p') \frac{VV'}{V + V'} a.$$

Pour la seconde masse gazeuse, la quantité analogue est

(602) $$\overline{1,3}^2 D^2 p' (p - p') \frac{VV'}{V + V'} a,$$

et l'on a pour travail interne total, en ayant égard aux

signes,

(603) $$\overline{1,3}^2\ D^2(p-p')^2\frac{VV'}{V+V'}a.$$

Pour obtenir la valeur absolue de la variation de température il suffit évidemment de diviser par le produit de l'équivalent mécanique de la chaleur, de la capacité vraie et du poids total du gaz $1,3D(pV+p'V')$, ce qui donne

(604) $$\frac{1,3D(p-p')^2VV'a}{Ec(V+V')(pV+p'V')}.$$

Il est facile d'appliquer cette expression à la recherche du résultat qu'on devrait obtenir, s'il était possible d'éviter les erreurs, dans l'expérience devenue célèbre de Gay-Lussac, reprise et confirmée en Angleterre par M. Joule, et en France par M. Regnault. Il suffit de supposer $p'=0$; $p=10$; $V=V'$; $a=5000$; $D=0,0693$; $C=2,448$ et d'effectuer les calculs pour voir que, dans le cas cité par M. Regnault, à la page 680 du tome XXXVI des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, la variation de température atteindrait 2°,1 si l'on employait l'hydrogène au lieu de l'air atmosphérique, et si les parois étaient sans influence. Avec de l'oxygène cette variation serait quadruple et avec le chlore deux fois et un quart plus grande. La densité ne joue point dans ce phénomène un rôle aussi important qu'on l'a cru. Pour trouver le résultat relatif à l'air, il faut calculer d'abord la valeur de a pour cette substance. Les chimistes admettent généralement que les mélanges gazeux sont très-intimes et non formés, pour l'air par exemple, de masses d'oxygène disséminées entre des masses d'azote. J'admets provisoirement cette hypothèse, sauf à indiquer plus loin des expériences au moyen desquelles il sera possible de la juger. Soient a, a', a'' les valeurs de l'attraction au contact pour le premier gaz, pour le second et pour le mélange; soit encore a_1 la valeur de cette quantité pour le cas où le premier gaz agit sur le second, et q, q' les

poids de ces gaz mêlés ensemble. On a

(605) $$(q + q')^2 a'' = q^2 a + q'^2 a' + 2qq' a_1$$

ou, en remplaçant q par $1,3\,\mathrm{DV}$ et q' par $1,3\,\mathrm{D'V'}$,

(606) $$a'' = \frac{\mathrm{D}^2 p^2 \mathrm{V}^2 a + \mathrm{D}'^2 p'^2 \mathrm{V}'^2 a' + 2\mathrm{DD}' pp' \mathrm{VV}' a_1}{(\mathrm{D}p\mathrm{V} + \mathrm{D}'p'\mathrm{V}')^2};$$

D et D′ peuvent être considérés, si l'on veut, comme représentant ici les densités relatives à l'hydrogène.

Pour l'air on a $q = 23,13$; $q' = 76,87$; $a = \frac{5000}{64}$; $a' = \frac{5000}{49}$; $a_1 = -\frac{5000}{112}$, et il en résulte

(607) $$a'' = 50.$$

Avec ce nombre et $C = 0,17$, on trouve pour variation de température dans l'expérience de M. Regnault $4°,4$.

Dans le cas ou $p = 1,5$ et $p' = 0,5$ la variation de température est 20 fois plus faible; mais si l'on suppose $p = 20$ avec $p' = 0$, on obtient le double de $4°,4$.

Dans ces sortes d'expériences il y aura peut-être avantage à se servir, suivant l'idée de Clément et Désormes, du volume à pression constante, ou de la pression à volume sensiblement constant, de la masse gazeuse elle-même pour constater les variations de température; M. Hirn l'a essayé dans des conditions peu favorables. Il n'est pas nécessaire, pour obtenir un résultat exact, d'attendre l'équilibre de température; car, si une portion quelconque du gaz perd q calories, son volume diminue de $\frac{q\alpha}{1,3\,\mathrm{D}p.\mathrm{K}c}$, K$c$ étant la chaleur spécifique à pression constante. Cette quantité est indépendante du poids de la substance refroidie, et, par conséquent, l'augmentation de volume de la partie de la masse gazeuse qui reçoit les q calories opère une compensation exacte. Ainsi, la distribution de la chaleur est indifférente pourvu qu'on réussisse à éviter l'action des parois de l'enceinte ou à en tenir compte.

Variations de température produites par les mélanges gazeux.

255. Quoiqu'il ne soit pas plus difficile de traiter le cas général, je supposerai, pour éviter les longueurs, que l'on mêle deux gaz pris à o degré et sous la pression d'une atmosphère. Soient q et q' leurs poids.

Pendant qu'ils sont séparés, le travail de désagrégation totale est

$$(608) \qquad 1,3\,\mathrm{D}qa + 1,3\,\mathrm{D}'q'a'.$$

Après le mélange la densité relative à l'air est devenue

$$(609) \qquad \frac{\mathrm{DD}'(q+q')}{\mathrm{D}q' + \mathrm{D}'q},$$

et la valeur de a'' est fournie par l'équation (605); on a donc pour travail total de désagrégation

$$(610) \qquad \frac{1,3\,\mathrm{DD}'}{\mathrm{D}q' + \mathrm{D}'q}(q^2a + q'^2a' + 2qq'a_1).$$

Le travail interne, ou travail de désagrégation, déjà accompli dans l'ensemble par suite du mélange, s'obtient en formant la différence, qui est, après réduction,

$$(611) \qquad \frac{1,3\,qq'}{\mathrm{D}q' + \mathrm{D}'q}(\mathrm{D}^2a + \mathrm{D}'^2a' - 2\mathrm{DD}'a_1).$$

Il est évident qu'on ne restreint pas la généralité de la formule lorsque, la destinant à la recherche de la température t du mélange, on fait $q' = 1$. Admettons cette valeur et faisons l'application au cas de l'oxygène et de l'hydrogène; on a

$$8^2a = a_{\mathrm{H}};\ a' = a_{\mathrm{H}};\ 8a_1 = a_{\mathrm{H}};\ \mathrm{D} = 16 \times 0,0693 = 16\,\mathrm{D}'.$$

La chaleur correspondante à une variation de 1 degré à volume constant est

$$(612) \qquad 2,448 + \frac{2,448}{16}q,$$

et une simple division fournit la quantité cherchée

$$(613) \quad t = \frac{1,3 \times 0,0693 \times 5000 \times 16}{2,448 E} \cdot \frac{q}{(q+16)^2}.$$

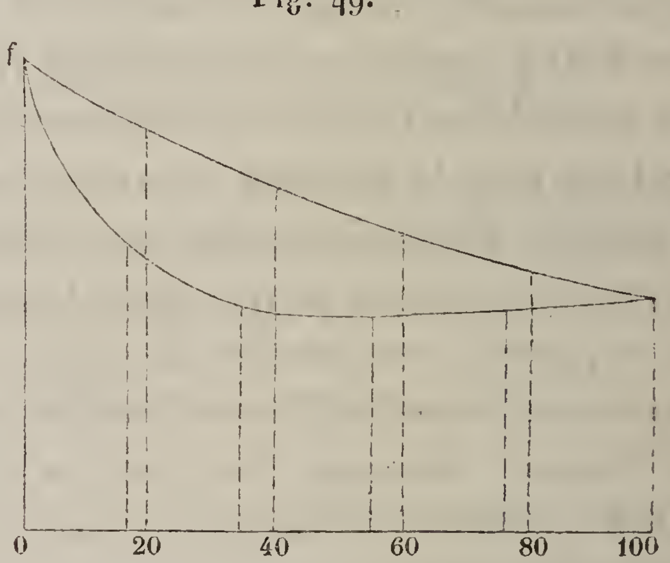
La variation de température est nulle pour $q = 0$ et pour $q = \infty$, comme on pouvait le prévoir; elle est maximum et de $\frac{1}{10}$ de degré environ pour $q = 16$. Ainsi le mélange de l'oxygène et de l'hydrogène à volumes égaux produit une élévation de température de $\frac{1}{10}$ de degré qu'on réussira sans doute à mettre en évidence. Mais cette conclusion suppose que le mélange est assez intime pour que les particules de chaque gaz ne conservent que des dimensions fort petites par rapport à ε', et, si les expériences en montrent l'inexactitude, il faudra abandonner l'opinion reçue.

Rien ne s'oppose à ce qu'on applique aux dissolutions ce qui vient d'être dit pour les gaz; avec la théorie des attractions au contact, on peut calculer les variations de température dans l'hypothèse d'un mélange très-intime. Si les résultats trouvés sont en désaccord avec les expériences, on en conclura que la division n'est pas poussée assez loin pour que les dimensions des particules soient très-petites par rapport à ε'; on pourra alors les supposer très-petites par rapport à ε et calculer la force de réunion du mélange dans cette autre hypothèse pour la comparer avec la force de réunion observée. Nous avons fait ce dernier travail pour les mélanges d'eau et d'alcool, et nous avons obtenu les résultats suivants :

TEMPÉRATURE.	POIDS D'ALCOOL pour 100 de mélange.	*f* CALCULÉ.	*f* OBSERVÉ.	DIFFÉRENCE relative.
5°	0	7,5	7,5	0
17	16,7	6,6	4,6	$\frac{1}{3,3}$
5	20	6,48	4,34	$\frac{1}{3}$
17	34,8	5,8	3,7	$\frac{1}{2,8}$
5	40	5,60	3,59	$\frac{1}{2,8}$
17	54,5	5,1	3,6	$\frac{1}{3,4}$
5	60	4,84	3,50	$\frac{1}{3,6}$
17	76,2	4,4	3,6	$\frac{1}{5,5}$
5	80	4,21	3,61	$\frac{1}{7}$
5	100	3,715	3,715	0

Voici deux courbes tracées en prenant pour abscisses les poids d'alcool et pour ordonnées les forces de réunion. Leur

Fig. 49.



aspect et la lecture du tableau montrent clairement que la dissolution d'alcool dans l'eau constitue un mélange qui n'est pas assez intime pour que les dimensions des particules de chaque substance soient très-petites par rapport à ε : il en est ainsi au moins dans la couche superficielle, puisque les forces de réunion calculées surpassent notablement les forces de réunion observées.

Lorsqu'un mélange de gaz ou de liquides produit de la

chaleur, c'est-à-dire un travail positif, on peut affirmer l'existence d'une force, car il n'y a pas de travail sans force. Mais, parce qu'une somme de travaux élémentaires peut être positive alors que les premiers éléments de cette somme sont nuls ou négatifs, il n'est pas permis d'affirmer que les corps mis en contact se mélangeront d'eux-mêmes; cela est probable et non certain. Je pense toutefois qu'une étude détaillée de cette partie de la science jettera beaucoup de lumière sur les phénomènes d'endosmose et de diffusion.

Travail chimique.

256. La théorie des attractions au contact conduit pour le travail chimique à des conjectures en partie très-probables que je vais maintenant exposer. Il est commode de prendre les composants et les composés à l'état gazeux, sauf à tenir compte, quand il y a lieu et qu'on sait le faire, des chaleurs latentes par le calcul. Il est indifférent, d'ailleurs, de partir de la pression atmosphérique normale et de la température o degré; car, ainsi qu'on l'a vu précédemment, le travail interne qui correspond à un changement de densité dans les gaz est négligeable en présence du travail chimique. Le travail externe ou atmosphérique, quoique beaucoup plus considérable, sera lui-même négligé dans cette première étude : la combinaison de 2 litres d'hydrogène avec 1 d'oxygène donne $6^{cal},162$; pendant la réduction à 2 litres de vapeur, le travail externe produit $\frac{10,333}{433,5}$ calories, c'est-à-dire un nombre 258 fois moindre, et l'on voit que, dans l'état actuel de la science, il n'est pas encore nécessaire de tenir compte des changements de volumes.

Lorsque deux atomes se combinent, le travail chimique qui s'accomplit, et que nous évaluerons en calories, ne dépend donc pas sensiblement de la distance initiale, qui est indifférente. Cette distance est d'ailleurs moindre que ε', et

dans l'expression générale de l'attraction, le terme proportionnel à $\frac{1}{e^2}$ doit être seul conservé. Supposons-le applicable jusqu'à la réunion complète, et prenons pour poids atomiques les valeurs de e fournies par les attractions au contact. Les conséquences de cette double hypothèse sont faciles à obtenir. Pour en faciliter l'étude, nous représenterons par la lettre T, accompagnée d'indices, le travail de réunion de deux atomes ; T_O^O ou simplement T_O désignera le travail de réunion de deux atomes d'oxygène, T_H^O celui d'un atome d'hydrogène se combinant avec un atome d'oxygène.

Première loi. — Si l'on compare le travail de réunion de deux atomes d'oxygène, dans un peroxyde par exemple, et celui de deux atomes d'hydrogène, et si l'on examine ce qui arrive lorsque les deux atomes d'oxygène sont assez rapprochés pour s'attirer fortement, il est facile de conclure des lois des attractions à petites distances précédemment trouvées, qu'ils s'attirent juste autant que les deux atomes d'hydrogène situés à la même distance l'un de l'autre. Cela résulte de ce que l'attraction est en raison composée des masses et en raison inverse du carré du poids atomique, ce qui donne l'unité pour rapport final. D'ailleurs, les forces étant égales à toute distance, les travaux ne peuvent différer et l'on est conduit à cette loi :

Le travail de réunion de deux atomes semblables est indépendant de leur nature :

(614) $$T_X = T_H.$$

Seconde loi. — Si maintenant nous comparons par exemple le travail T_S^C de combinaison d'un atome de soufre et d'un atome de carbone avec T_H, à même distance l'attraction totale est dans le premier cas 6×16 fois plus grande à cause des masses, et 6×16 fois moindre à cause de la nature des corps (seconde loi des attractions au con-

tact); il y a donc compensation exacte, c'est-à-dire que

Le travail de combinaison de deux atomes quelconques est indépendant de leur nature :

(615) $$T_X^Y = T_H.$$

Mais l'étude des attractions au contact a montré que la seconde des lois qui les régissent n'est certaine que dans un petit nombre de cas et qu'elle ne devient probable dans toute sa généralité qu'autant qu'on introduit un coefficient K très-simple et qui est quelquefois négatif. Il y a donc lieu à modifier dans le même sens l'énoncé qui précède.

Le travail de combinaison de deux atomes dissemblables égale le nombre fondamental T_H *multiplié par un facteur simple, qui est assez souvent l'unité :*

(616) $$T_X^Y = KT_H.$$

La première loi rentre dans la seconde si l'on fait $X = Y$ et $K = 1$.

Combustion du soufre, $SO^2 = 32$. — Lorsqu'un premier atome se combine avec un second, le travail est T_H; mais si l'atome binaire formé en appelle à lui un troisième, son attraction étant double, le nouveau travail a pour valeur $2T_H$ et le travail total est $(1+2)T_H$. En général la réunion de n atomes produit un travail

(617) $$[1+2+3\ldots+(n-1)]T_H,$$

si le coefficient K ne diffère point de l'unité et si le nombre n n'est point assez grand pour diminuer notablement le travail de combinaison de certains atomes en les empêchant de se rapprocher.

Dans le cas actuel, MM. Favre et Silbermann ont obtenu pour chaleur produite par gramme de combustible $2^{cal},2211$. Pour 16 grammes de soufre contenant le même nombre d'atomes n que 1 gramme d'hydrogène et se réunissant

chacun avec 2 atomes d'oxygène, on a, en supposant $K = 1$,

$$3nT_H = 2,2211 \times 16,$$

d'où

$$nT_H = 11,79.$$

Combustion de l'hydrogène, H^2O^2. — 1 gramme d'hydrogène produit en brûlant $34^{cal},462$; ce nombre est triple du précédent et donne

$$nT_H = 11,49.$$

Pour expliquer ce résultat, on peut admettre que la molécule d'eau est quaternaire; sa formation produit $(1 + 2 + 3)T_H = 6T_H$ ou $3T_H$ par atome d'hydrogène.

Eau oxygénée, HO^2.— La décomposition de l'eau oxygénée est exprimée par l'équation

$$HO^2 + HO^2 = H^2O^2 + 2O.$$

La formation de l'atome ternaire HO^2 est accompagnée d'une production de chaleur $3T_H$, et celle de l'atome quaternaire H^2O^2 d'une production de chaleur $6T_H$; il n'y aurait ici ni perte ni gain dans l'hypothèse d'un dégagement d'oxygène à l'état ordinaire. Mais on sait que l'oxygène qu'on sépare à froid d'un composé dans lequel il se trouve est toujours ozoné. La chaleur obtenue par MM. Favre et Silbermann en décomposant le bioxyde d'hydrogène est peut-être due à cet état particulier du gaz. S'il en était ainsi, la décomposition produite à une température suffisamment élevée ne donnerait ni chaleur ni froid; il est fâcheux qu'elle n'ait point été étudiée. L'ozone n'est peut-être que de l'oxygène dont les atomes sont combinés deux à deux, par exemple, ce qui expliquerait à la fois la chaleur observée pendant le phénomène dont il s'agit et aussi le rôle chimique de l'oxygène ozoné. Plusieurs expériences plus faciles à imaginer qu'à faire, pourront servir à résoudre

ces questions; il sera intéressant d'examiner le gaz extrait du bioxyde d'hydrogène, de voir s'il absorbe de la chaleur et change de volume en reprenant son état ordinaire, et s'il produit moins de chaleur quand on l'emploie pour la combustion du carbone.

On peut aisément trouver d'autres explications de la chaleur de décomposition de l'eau oxygénée, mais on n'arrivera à la certitude qu'après des expériences indiquées par chacune d'elles comme devant servir à les juger.

Combustion du phosphore, $Ph^3O^5 = 71$. — D'après Laplace et Lavoisier, la chaleur produite pendant la combustion du phosphore est $5^{cal},885$ par gramme d'oxygène; pour 40 grammes d'oxygène contenus dans 71 grammes d'acide, on a $235^{cal},4$.

Chaque molécule est composée de 8 atomes, et sa formation devrait produire $28\,T_H$; mais si l'on suppose que, dans le phosphore ordinaire, les atomes sont combinés 3 à 3, ce nombre est réduit à 25, et il vient

$$nT_H = 9,42.$$

En rejetant cette hypothèse, on aurait $nT_H = 8,41$. Ces nombres sont tous deux trop faibles et semblent indiquer que, dans la combinaison d'un atome d'oxygène avec un atome de phosphore, le facteur K est moindre que l'unité. En lui donnant pour valeur $\frac{1}{2}$, on arrive à l'équation

$$\left(3 + 10 + 15 \times \frac{1}{2}\right) nT_H = 20,5\, nT_H = 235,4;$$

d'où l'on conclut

$$nT_H = 11,48.$$

Si le résultat expérimental est rendu certain par de nouvelles expériences, cette explication deviendra très-probable.

Combustion du carbone, $CO^2 = 22$. — 1 gramme de

carbone en brûlant donne, d'après MM. Favre et Silbermann, $8^{cal},08$; mais ce nombre doit être augmenté de la chaleur employée à produire la volatilisation, $1^{cal},07$. On a donc pour 6 grammes $54^{cal},90$ ou $5nT_H$ et

$$nT_H = 10,98.$$

Il en résulte $T_0 = 2T_H$ et $K = 2$. D'après cela, l'oxyde de carbone, $CO = 14$, doit produire pendant sa formation $2nT_H$ et pendant sa combinaison avec 8 grammes d'oxygène $3nT_H$.

Combustion de l'oxyde de carbone. — D'après MM. Favre et Silbermann, 1 gramme d'oxyde de carbone donne en brûlant $2^{cal},4027$, et par conséquent 14 grammes produisent 33,6378. Ce nombre est bien triple de nT_H comme cela doit être, et l'on en tire

$$nT_H = 11,2126.$$

Combustion du gaz oléfiant, $C^4H^4 = 328$. — 1 gramme de ce combustible donne en brûlant $11^{cal},8578$; 28 grammes donnent $11,8578 \times 28 = 332,0184$. D'ailleurs, d'après ce qui précède, C^4 donne $20nT_H$, et H^4 donne $12nT_H$; en tout $32nT_H$. Mais de ce nombre il faut déduire la chaleur employée à produire la décomposition, laquelle a pour expression

$$16nT_C^H + 6nT_C + 6nT_H, \quad \text{ou} \quad 16nT_C^H + 12nT_H,$$

et le reste doit être égalé au nombre fourni par l'expérience, ce qui donne

$$20nT_H - 16nT_C^H = 332,0184.$$

La valeur trouvée précédemment pour T_H montre que l'on a

$$T_C^H = -\frac{1}{2}T_H;$$

puis l'on obtient

$$nT_H = 11,8578.$$

Le facteur $K = -\frac{1}{2}$ présente une valeur négative, mais simple. Le travail T_C^H est l'excès d'un travail négatif, dont l'existence était prouvée par l'étude des attractions au contact, sur un travail positif qui se produit quand les atomes de carbone et d'hydrogène, déjà très-rapprochés, s'attirent et se combinent.

Combustion du gaz des marais, $C^2H^4 = 16$. — C^2 donne en brûlant $10nT_H$, et H^4 donne $12nT_H$; en tout $22nT_H$. Mais de ce nombre il faut déduire la chaleur employée à produire la décomposition

$$8nT_C^H + nT_C + 6nT_H, \quad \text{ou} \quad 3nT_H.$$

Le reste $19nT_H$ doit être égalé à 16 fois $13^{cal},063$, c'est-à-dire à 16 fois la chaleur que produit en brûlant 1 gramme d'hydrogène protocarboné, cela donne :

$$nT_H = 11,0.$$

Combustion du cyanogène, $CAz = 13$. — La combustion d'un gramme produit $5^{cal},244$, d'après Dulong; pour 13 grammes on a $68^{cal},172$. C donne en brûlant $5nT_H$, c'est-à-dire un nombre inférieur, et cela prouve que la décomposition du cyanogène produit de la chaleur. Quoique les attractions au contact aient déjà mis en évidence un travail négatif, je crois bon d'attendre que les expériences aient été répétées, malgré la grande et juste autorité qu'on accorde dans la science à l'illustre physicien qui les a faites.

Parmi les valeurs de T_H déjà obtenues, celles qui inspirent le plus de confiance sont les suivantes :

Combustion du soufre.............	11,79
Combustion du carbone............	10,98
Combustion de l'oxyde de carbone...	11,21
Combustion du gaz oléfiant.........	11,86
Combustion du gaz des marais......	11,00

La moyenne est

(618) $$T_{\text{II}} = 11,37.$$

Elle sera adoptée provisoirement et quelquefois employée dans ce qui va suivre.

Combustion de l'antimoine, $SbO^4 = 154$. — 1 litre d'oxygène employé à la combustion de l'antimoine donne, d'après Dulong, $5^{cal},4816$; pour 32 grammes on trouve $122^{cal},7$. Une partie de cette chaleur doit être attribuée à la solidification de l'oxygène, le nombre peut être réduit à $113,7 = 10nT_{\text{II}}$. Cela s'accorde avec la théorie qui donne bien

$$(1 + 2 + 3 + 4)T_{\text{II}} = 10T_{\text{H}}.$$

Combustion du zinc. — 1 litre d'oxygène donne $7^{cal},5766$; 8 grammes donnent $42,39 = 11,37 \times 3 + 8,28$. Pour le zinc s'unissant à l'oxygène on a $K = 3$, et la différence 8,28 doit être attribuée aux chaleurs latentes et aux erreurs d'expériences. On peut aussi supposer $K = 1$ et admettre la formule Zn^2O.

Combustion du fer, $FeO = 36$. — Pour 28 grammes de fer ou 8 grammes d'oxygène, MM. Favre et Silbermann ont obtenu $37^{cal},80 = 34,11 + 3,69$. Dulong a obtenu $34,78 = 34,11 + 0,67$. On a encore $K = 3$, ou bien la formule Fe^2O.

Combustion du cuivre, $CuO = 39,75$. — Pour $31^{gr},75$ de cuivre ou 8 grammes d'oxygène, MM. Favre et Silbermann ont obtenu $21^{cal},72 = 22,74 - 1,02$. La différence peut être attribuée aux erreurs d'expériences, et l'on a probablement $K = 2$.

Combustion du plomb, $PbO = 111$. — MM. Favre et Silbermann ont obtenu $27,41 = 22,74 + 4,67$, et l'on en conclut $K = 2$.

Combustion de l'argent, $AgO = 116$. — MM. Favre

et Silbermann ont obtenu $6^{cal},113 = \frac{11,37}{2} + 0,428$. Il en résulte $K = \frac{1}{2}$.

Combustion du carbone dans le protoxyde d'azote, $Az^2O = 22$. — En faisant brûler du carbone dans du protoxyde d'azote, MM. Favre et Silbermann ont trouvé que la décomposition de 22 grammes de cette substance produit $8^{cal},72$. Il faut ajouter à ce nombre la chaleur $nT_{II} = 11,37$ qui a servi à transformer Az^2 en $Az + Az$, et l'on obtient

$$(619)\quad nT^0_{Az} = -\frac{8,72 + 11,37}{2} = -10,045 = -nT_{II}.$$

Ainsi dans la combinaison de l'azote avec l'oxygène, on a $K = -1$.

Bioxyde d'azote, $Az^2O^2 = 30$. — La décomposition donnerait une quantité de chaleur $4nT_{II}$ dont la moitié serait employée à décomposer Az^2 et O^2; la chaleur apparente serait double de celle que donne le protoxyde pour la même quantité d'azote. Au lieu de supposer la molécule quaternaire, on peut admettre deux molécules binaires $AzO + AzO$, et la chaleur apparente indiquée par la théorie sera la même.

Acide azoteux, $Az^2O^3 = 38$. — Pour la même quantité d'azote la théorie indique la même chaleur de décomposition que dans le cas précédent, savoir : $6nT_{II}$ résultant de la séparation de Az^2 et O^3, dont la décomposition fait perdre $nT_{II} + 3nT_{II}$.

Acide hypoazotique, $Az^2O^4 = 46$. — La séparation de Az^2 et O^4 donnerait $8nT_{II}$; mais la décomposition de Az^2 et O^4 absorberait $nT_{II} + 6nT_{II}$, et il resterait seulement pour chaleur apparente nT_{II}.

On peut admettre pour composition $AzO^2 + AzO^2$

alors on arrive à une chaleur apparente de décomposition double $2nT_H$, et l'expérience suffira pour apprendre quel est le groupement réel.

Acide azotique, $Az^2O^5 = 54$. — La séparation de Az^2 et O^5 donne $10nT_H$; mais la décomposition de Az^2 et O^5 absorbe $nT_H + 10nT_H$. En définitive la décomposition de l'acide azotique donnerait du froid et non de la chaleur comme celle des autres composés oxygénés d'azote. Pour 54 grammes il faudrait dépenser nT_H ou $11^{cal},37$.

Ammoniaque, $Az^2H^3 = 17$. — MM. Favre et Silbermann ont constaté que la chaleur développée par la formation de 17 grammes d'ammoniaque est $7,576 \times 3 = 22,728$. Cette quantité est évidemment $2nT_H$, et il en résulte, en développant,

$$6nT_H^{Az} + nT_{Az} + 3nT_H = 2nT_H.$$

Comme on a, d'après la première loi, $T_{Az} = T_H$, on en conclut

$$T_H^{Az} = -\frac{1}{3} T_H;$$

$K = -\frac{1}{3}$: c'est une vérification de la seconde loi. Quoiqu'il n'y ait pas d'oxygène dans l'ammoniaque, je rapproche cette substance des corps précédents afin de montrer un exemple de plus des répulsions de l'azote, à distances très-petites, remplacées par des attractions un peu avant le rapprochement extrême qui a lieu dans les combinaisons.

Chloruration de l'hydrogène, $H^2Cl^3 = 73$. — MM. Favre et Silbermann ont trouvé que la formation de 73 grammes d'acide chlorhydrique produit $47^{cal},566$, c'est-à-dire $4nT_H$. Il faut en conclure que, dans le chlore ordinaire, les atomes sont combinés 3 à 3, et l'on est conduit à l'équation

$$6nT_H^{Cl} + nT_H = 4nT_H,$$

d'où

$$T_{H}^{Cl} = \frac{1}{2} T_{H},$$

nouvel exemple de la loi des multiples.

Chloruration du zinc, $Zn^2Cl^3 = 136,5$. — D'après MM. Favre et Silbermann, la chaleur produite pendant la formation de 136^{gr},5 de chlorure de zinc est 101^{cal},4. Il en résulte

$$6nT_{Cl}^{Zn} + nT_{Zn} = 101,4.$$

Le nombre 101,4 est trop fort, car il renferme la chaleur latente du chlore; il est donc probable qu'on a

$$T_{Zn}^{Cl} = T_{H}.$$

Chloruration du fer. — On trouve de même :

$$6nT_{Fe}^{Cl} + nT_{Fe} = 99,4, \quad \text{avec} \quad T_{Fe}^{Cl} = T_{H}.$$

Chloruration du plomb. — On a pour le plomb :

$$6nT_{Pb}^{Cl} + nT_{Pb} = 89,0, \quad \text{avec} \quad T_{Pb}^{Cl} = T_{H}.$$

Chloruration de l'argent, $AgCl^3 = 287$. — La formation de 287 grammes de chlorure d'argent donne 69^{cal},6. Si, pour l'argent, $e = 108$, l'explication est encore la même, mais il faut admettre une grande erreur expérimentale en moins. Si l'on suppose $e = 216$, il en résulte

$$3nT_{Ag}^{Cl} = 69,6 \quad \text{et} \quad T_{Ag}^{Cl} = 2T_{H}.$$

Dans cette hypothèse, l'oxydation de l'argent doit être expliquée autrement qu'on ne l'a vu plus haut; on a alors

$$2nT_{Ag}^{O} + nT_{O} = 12,226, \quad \text{avec} \quad T_{Ag}^{O} = 0.$$

Chloruration du cuivre, $Cu^2\,Cl^3$. — Pour 71 grammes de chlore on a 58^{cal},6, et l'on en conclut

$$6nT_{Cu}^{Cl} + nT_{Cu} = 58,6, \quad \text{avec} \quad T_{Cu}^{Cl} = \frac{1}{2} T_{H}.$$

Chloruration du potassium, $K^2\,Cl^3$. — Pour 71 grammes

de chlore on obtient $202^{cal},6$; il en résulte

$$6nT_K^{Cl} + nT_K = 202,6, \quad \text{avec} \quad T_K^{Cl} = 3T_H.$$

Chloruration du sodium, Na^2Cl^3. — Pour 71 grammes de chlore on a $189^{cal},8$, et l'on en conclut

$$6nT_{Na}^{Cl} + nT_{Na} = 189,8, \quad \text{avec} \quad T_{Na}^{Cl} = 3T_H.$$

Je ne crois pas utile de pousser plus loin cette première étude qui laisse sans doute beaucoup à désirer. Elle rend plus probable, dans quelques corps simples, l'existence de groupes atomiques que d'autres faits indiquaient déjà, et il est possible que cela conduise plus tard à rendre compte des modifications allotropiques qu'on observe dans ces éléments, ainsi que des changements qu'elles produisent probablement dans les chaleurs de combinaison.

Limite du nombre des molécules par gramme.

257. J'ai fait voir, dans le tome VII des *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, p. 280, que le nombre des molécules contenues dans 1 millimètre cube surpasse $\left(\frac{A}{2F}\right)^3$; cette expression peut maintenant prendre une forme plus commode. En remplaçant A par $\frac{a_H \Delta^2}{e^2}$ et F par $\frac{f_H \Delta^2}{e}$ on obtient

$$\left(\frac{a_H}{2f_H}\right)^3 \frac{1}{e^3} \quad \text{ou} \quad 8237 \times 10^{20} \times \frac{1}{e^3}.$$

Pour l'hydrogène, on a $e = 1$; si l'on suppose $\Delta = 1$, la limite est, *par gramme*, 8237×10^{23} ; pour l'oxygène, elle est 512 fois moindre. Après avoir ramené cette limite au gramme, on peut considérer la densité comme indifférente ; mais il ne serait pas légitime d'appliquer l'expression $\left(\frac{A}{2F}\right)^3$ au millimètre cube lorsque la valeur de Δ est très-

faible, parce qu'alors il n'est plus vrai, comme on l'a supposé dans la démonstration, que le travail de désagrégation restant à effectuer après la séparation en tranches est négligeable. En appelant N le nombre des molécules contenues dans 1 gramme, on a donc

$$N > 8237 \times 10^{23} \times \frac{1}{e^3}.$$

Dans les combinaisons chimiques, on considère e grammes et non 1 ; alors la limite devient

$$n > 8237 \times 10^{23} \times \frac{1}{e^2}.$$

En réalité, cette dernière valeur est indépendante de e. Puisqu'elle s'applique au cas de l'hydrogène pour lequel on a $e = 1$, elle s'applique à tous les corps simples, même après la suppression du dénominateur, et l'on a

$$(620) \qquad n > 8237 \times 10^{23};$$

du moins c'est une conséquence de l'hypothèse dans laquelle on suppose que e est le poids atomique.

Attraction chimique moyenne de deux atomes.

258. Considérons un mélange gazeux formé :

1° De n atomes d'un premier corps simple ayant D_1 pour densité relative à l'hydrogène ;

2° De n atomes d'un second corps simple de densité D'_1.

Sous la pression p le volume total en millimètres cubes est $\frac{1000}{1,3 \times 0,0693\,p}\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D'_1}\right)$, et, si l'on nomme δ la distance en millimètres qui sépare deux molécules contiguës, cette quantité est le produit de $2n\delta^3$ par un coefficient k qui est déterminé par l'arrangement ; de sorte qu'on a

$$(621) \qquad 2kn\delta^3 = \frac{1000}{1,3 \times 0,0693\,p}\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D'_1}\right).$$

Soit maintenant α'' milligrammes l'attraction moyenne

pendant que chaque atome parcourt la distance δ pour se combiner avec un atome dissemblable, on aura pour travail chimique total

$$(622) \qquad n\alpha''\delta = 11,37\,\mathrm{E} \times 10^9,$$

car il est nécessaire de réduire les 11,37 calories en unités de même valeur que celles qui ont servi dans le premier membre.

Cela posé, il suffit d'éliminer δ entre les deux relations précédentes, ce qui donne

$$n^2\alpha''^3 = \frac{2 \times 1,3 \times 0,0693 \times \overline{11,37}^3 \times \overline{10}^{27} \times pk}{1000\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D'_1}\right)},$$

et de remplacer n par sa limite pour obtenir une limite de l'attraction moyenne α'' pendant la combinaison chimique; on trouve

$$(623) \qquad \alpha'' < \frac{1,137\,\mathrm{E}\sqrt[3]{2 \times 1,3 \times 0,0693}}{\sqrt[3]{\overline{8237}^2 \times 10^{19}}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\mathrm{K}p}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D'_1}}}.$$

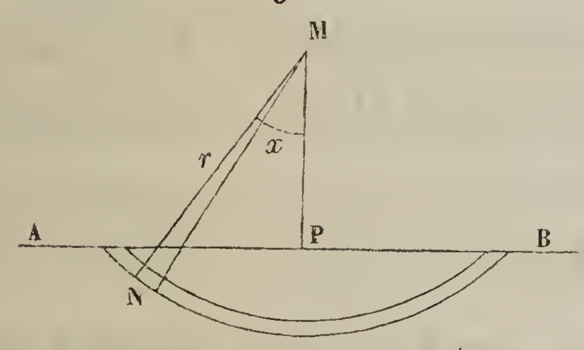
La valeur du coefficient est 0,000000316 ou environ $\frac{1}{3}$ de millionième. Dans le cas d'un atome d'hydrogène s'unissant à un atome d'oxygène, on a $\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D'_1} = 1 + \frac{1}{16}$; k est probablement moindre que 1 et peut, en tout cas, dans le calcul d'une limite très-éloignée comme celle-ci, être remplacé par 1; il en résulte que, sous la pression ordinaire, l'attraction moyenne est plus de trois fois moindre qu'un millionième de milligramme. Sous 27 atmosphères, ce qui réduit δ, on peut encore affirmer qu'elle est inférieure à un millionième de milligramme; mais à la fin du mouvement, il est probable qu'elle surpasse beaucoup la valeur moyenne. On voit, par ce premier aperçu et par la grandeur des résultats obtenus au moyen des actions chimiques, à quel point le nombre peut suppléer à la force.

Après ce qui précède, l'attraction au contact chimique est facile à bien définir ; mais l'analogie qu'elle présente avec l'attraction au contact physique est très-incomplète, et sa valeur est encore inconnue.

Attraction moyenne de deux atomes dans l'attraction au contact et dans le travail de séparation perpendiculaire.

259. Soit AB, *fig.* 50, un plan au-dessous duquel l'es-

Fig. 50.



pace est rempli d'une substance contenant n' atomes par millimètre cube, et soit en M, à une distance $MP = h$ du plan, un volume infiniment petit ωdh de la même substance. Du point M comme centre, avec des rayons r et $r + dr$, décrivons deux sphères concentriques, puis les surfaces coniques de révolution ayant pour demi-angles au sommet x et $x + dx$. Un arc infiniment petit ds situé en N et faisant partie de l'anneau détaché de la sorte a pour volume $r dx dr ds$. Il attire avec une force

$$n' \omega dh \times n' r dr dx ds \times \alpha',$$

si l'on nomme α' l'attraction moyenne de deux atomes. Sa composante suivant MP est

$$n'^2 \alpha' r \omega dh dr dx ds \cos x,$$

et la somme des composantes analogues pour l'anneau complet s'obtient en remplaçant ds par la circonférence $2\pi \times NP$ ou $2\pi r \sin x$, ce qui donne

$$\pi n'^2 \alpha' r^2 \omega dh dr \times 2 \sin x \cos x dx.$$

L'action de la calotte d'épaisseur dr est l'intégrale prise depuis $\sin^2 x = 0$ jusqu'à $\sin^2 x = 1 - \frac{h^2}{r^2}$, et elle a pour valeur

$$\pi n'^2 \alpha' r^2 \omega \, dh \, dr \left(1 - \frac{h^2}{r^2}\right).$$

Si maintenant on intègre de $r = h$ à $r = \varepsilon'$, on obtiendra la force totale qui tend à rapprocher M du plan ; elle est

(624) $$\frac{1}{3} \pi n'^2 \alpha' \omega \, dh \, (\varepsilon'^3 - 3h^2\varepsilon' + 2h^3).$$

L'intégrale depuis $h = h_0$ jusqu'à $h = \varepsilon'$ donne ensuite la force qui s'exerce sur un filet de section ω et commençant à la distance h_0 :

(625) $$\frac{1}{6} \pi n'^2 \alpha' \omega \, (\varepsilon'^4 - 2\varepsilon'^3 h_0 + 2\varepsilon' h_0^3 - h_0^4).$$

En divisant par ω, on a la force qui tend à produire le rapprochement par unité de surface lorsque deux masses terminées par des faces planes parallèles sont séparées par la distance h_0. Si on fait en outre $h_0 = 0$, on obtient l'attraction au contact :

(626) $$\frac{1}{6} \pi n'^2 \alpha' \varepsilon'^4 = 1000000 \, A = 1000000 \, a \Delta^2.$$

Pour éviter l'emploi de deux manières d'évaluer les nombres d'atomes, il est commode de remplacer n' par sa valeur $\frac{n\Delta}{1000}$; il vient

(627) $$n^2 \alpha' \varepsilon'^4 = 10^{12} \times 6 \frac{a}{\pi}.$$

260. *Séparation perpendiculaire.* — L'expression (625) divisée par ω donne, en remplaçant α' par α, h_0 par h et ε' par ε, la force qui doit être multipliée par dh lorsqu'on veut obtenir la valeur élémentaire du travail de séparation normale par unité de surface. Si l'on intègre ce produit de $h = 0$ à $h = \varepsilon$, on a le travail total de séparation qui égale

la force de réunion, comme je l'ai fait voir précédemment. Ainsi on a, après avoir exprimé n' en fonction de n,

(628) $$n^2 \alpha \varepsilon^5 = 2 \times 10^7 \frac{f}{\pi}.$$

En remplaçant n par sa limite et ε par la quantité moindre $\frac{f}{1000000\,a}$ ou $\frac{f_{\mathrm{H}}\,e}{1000000\,a_{\mathrm{H}}} = \frac{26,69}{5000000000}\,e$, on trouve une limite de α :

(629) $$\alpha < \frac{2 a_{\mathrm{H}}^5}{\pi \times \overline{8237}^2 \times 10^9 \times f_{\mathrm{H}}^4 e^6}.$$

a_{H} et f_{H} ont pour valeurs 5000 et 26,69. Dans le cas de l'hydrogène, on a en outre $e = 1$; il en résulte

$$\alpha < 0,00005778.$$

Cette limite est moins bonne que celle qui a été trouvée précédemment pour α'' et qui s'applique *à fortiori* à α.

Si l'on divise (627) par (628), on fait disparaître n, et il vient

(630) $$\varepsilon'^4 = \frac{15 \times 10^8}{26,69} \cdot \frac{\alpha}{e\alpha'} \cdot \varepsilon^5.$$

En remplaçant α par α' et ε par une limite supérieure, on trouverait, au moyen de cette relation, une limite inférieure de ε'. La valeur de ce nombre très-petit est, comme celle de ε, la même pour tous les corps simples lorsqu'on considère comme négligeables les mêmes erreurs relatives.

SUR LES INDICES DE RÉFRACTION DE PLUSIEURS ESPÈCES DE VERRES EMPLOYÉS EN OPTIQUE;

Par M. MASCART.

Les constructeurs d'instruments d'optique ont intérêt à connaître les indices de réfraction des verres qu'ils emploient. Comme les fabricants modifient peu à peu leurs procédés et même la composition de leurs mélanges, il est utile de déterminer de temps en temps les indices des verres les plus répandus dans l'industrie. C'est à ce titre que je publie les résultats suivants; j'ajouterai quelques détails sur certaines modifications qu'il me paraît utile d'apporter aux procédés dont on se sert habituellement pour déterminer les indices avec précision (1).

La meilleure méthode est sans contredit de mesurer la déviation des différents rayons de lumière dans un morceau prismatique quand la substance peut être aisément obtenue sous cette forme, ce qui est en particulier le cas des verres d'optique; il faut y ajouter la détermination de l'angle réfringent et de l'angle d'incidence à l'entrée. Le plus souvent le prisme est situé sur une plate-forme mobile autour d'un axe parallèle à l'axe de rotation de la lunette, et on l'amène pour chaque mesure à la position du minimum de déviation.

Cette position particulière a plusieurs avantages qu'il est bon de signaler. Il suffit de mesurer deux angles au lieu de trois qu'exige le cas général. Quand le faisceau incident est formé de rayons parallèles, les rayons émergents sont aussi parallèles; mais si la lumière incidente diverge d'un

---

(1) Extrait d'un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 1er juin 1866. — *Voir* le Rapport de M. Fizeau (*Comptes rendus*, 11 mars 1867) et le Mémoire couronné de M. Baille (*Thèse presentée à la Faculté des Sciences*, 1867).

point non situé à l'infini, ce qui est le cas le plus fréquent, les rayons émergents rencontrent deux *lignes* focales virtuelles, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'arête réfringente, et situées à des distances différentes de l'arête réfringente. L'image virtuelle de la source acquiert le maximum de netteté quand les deux lignes focales coïncident, c'est-à-dire dans le cas du minimum de déviation. Alors la source virtuelle est à la même distance du prisme que la source réelle, et il n'est pas nécessaire de changer le point de la lunette si l'on veut observer alternativement la source réelle et l'image de réfraction. Enfin, c'est aussi dans ce cas que les spectres acquièrent la plus grande pureté.

Manière de placer le prisme. — On recommande généralement de faire coïncider l'arête du prisme avec l'axe de rotation de la lunette. Cependant les spectroscopes, si répandus aujourd'hui, n'ont jamais cette disposition, parce qu'elle occasionnerait une perte de lumière et qu'elle donnerait des spectres moins purs. Elle aurait en outre, pour la mesure des indices, des inconvénients particuliers.

Supposons d'abord les faces du prisme rigoureusement planes jusque sur l'arête réfringente, et considérons l'image de la source produite par réflexion, ce qui sera nécessaire pour mesurer l'angle du prisme. Les rayons réfléchis ne traversent qu'une moitié de l'objectif de la lunette, ce qui diminue son pouvoir optique. Si, pour cette expérience, on utilise une fente réelle, son image dans la lunette sera bordée de franges de diffraction dissymétriques, et il sera difficile d'en viser le milieu. La même diminution du pouvoir optique se manifeste dans la lunette pour le faisceau réfracté, et la même dissymétrie de franges, qu'on verrait avec un faisceau monochromatique, peut produire dans le spectre un petit déplacmeent des raies. Si, en outre, on emploie un collimateur, on n'utilise dans chaque expérience que des rayons ayant traversé une

des moitiés de son objectif, et les inconvénients ne font que s'accroître.

Nous avons supposé les faces du prime absolument planes; mais, quelle que soit l'habileté de l'ouvrier, ces faces sont toujours courbes dans le voisinage de l'arête; il faudrait, pour éviter ce défaut, employer des précautions particulières qui rendraient le travail beaucoup plus difficile sans grand profit. Il en résulte que le faisceau se réfléchit et se réfracte, en partie sur une bande convexe, en partie sur une face plane. Il se produit alors des changements de convergence irréguliers; les images ne sont pas bien nettes, et les déviations observées ne correspondent pas à un angle réfringent bien défini. Je crois que c'est à cette cause d'erreur qu'il faut attribuer en grande partie le défaut de concordance des résultats obtenus par différents observateurs sur des substances identiques.

Il faut donc placer le prisme sur la plate-forme centrale, de sorte que l'axe de rotation traverse le prisme et soit situé à peu près dans le plan bissecteur de l'arête réfringente. Le calcul et l'expérience montrent qu'il n'est pas nécessaire de satisfaire rigoureusement à cette dernière condition. On s'attache alors à rendre par les procédés connus les deux faces du prisme parallèles à l'axe de rotation. De cette façon le faisceau lumineux traverse le prisme loin de l'arête réfringente et couvre une plus grande étendue de l'objectif de la lunette.

Mesure de l'angle du prisme. — On peut déterminer l'angle du prisme de deux manières différentes.

Dans quelques instruments, la plate-forme qui porte le prisme est munie d'une alidade terminée par un vernier qui permet de mesurer la rotation de la plate-forme. On tourne alors le prisme de façon que la normale à la face d'entrée fasse un petit angle avec les rayons incidents, pour que le faisceau ne rencontre pas le voisinage de l'arête, et on vise l'image réfléchie avec la lunette. On tourne ensuite la plate-

forme jusqu'à ce que l'image réfléchie par l'autre face passe aussi par le réticule de la lunette, et l'angle dont on a tourné est le supplément de l'angle du prisme. On peut, dans cette expérience, prendre pour mire un objet réel ou la fente d'un collimateur.

Si la plate-forme n'est pas liée à un cercle gradué, on place le prisme de façon que le faisceau incident tombe à la fois sur les deux faces qui forment l'angle réfringent et on observe avec la lunette les deux images réfléchies. Si le point de mire est assez éloigné pour que l'angle apparent du prisme vu de ce point soit négligeable, l'angle des deux faisceaux réfléchis est double de l'angle du prisme. Ici le collimateur est d'un mauvais emploi, car le faisceau qui en émerge n'est jamais très-large; il tombe en grande partie dans le voisinage de l'arête. Le faisceau réfléchi renferme alors une fraction notable de rayons divergents, et ne couvre pas en général la moitié de l'objectif de la lunette; il en résulte un changement de foyer, des franges dissymétriques, et l'angle mesuré ne correspond pas à la région du prisme que l'on a utilisée pour la réfraction. Tous ces inconvénients disparaissent si on prend pour mire un objet éloigné, comme une tige de paratonnerre. En outre, c'est un moyen extrêmement sensible de reconnaître si les faces sont planes : la moindre courbure et les plus petits défauts donnent lieu dans la lunette à un changement de point et à une déformation des images. Il est facile d'ailleurs de s'assurer par expérience que les angles mesurés avec un collimateur sont *toujours* un peu plus grands que si l'on prend une mire éloignée. La différence peut aller jusqu'à 40 ou 50 secondes avec des prismes dont les faces sont très-bonnes à une certaine distance de l'arête, et qui permettent de déterminer des indices avec une extrême précision.

Mesure des déviations. — Je n'ai presque rien à ajouter sur la mesure des déviations. L'arête du prisme n'a pas

été centrée; l'expérience montre, et il est facile de le prévoir, que si l'arête est centrée, le spectre est moins pur, le faisceau réfracté plus convergent et la déviation plus grande que dans le cas contraire. Il est bien entendu que la lunette ne doit pas subir de changement de point entre deux expériences faites à droite et à gauche sur la même raie. Il sera bon aussi de constater, comme vérification, que la moyenne des deux directions de la lunette est sensiblement constante quelle que soit la raie observée.

J'ai pris pour points de repère dans le spectre solaire lumineux les raies que Frauenhofer a désignées par des lettres; j'y ai ajouté le plus souvent les indices des principales raies du spectre solaire ultra-violet. Je renvoie, pour la désignation de ces raies et la méthode d'observation, au Mémoire que j'ai publié à ce sujet il y a quelques années (1). Les progrès rapides de la photographie ont conduit à la construction d'objectifs chimiquement achromatiques, et, malgré l'absorption exercée par la plupart des verres sur les rayons ultra-violets, ces rayons ont une action tellement énergique sur les substances impressionnables, qu'il est nécessaire de les faire entrer en ligne compte.

On verra dans le tableau que les spectres observés n'ont pas toujours la même étendue; ces différences tiennent moins à la nature des milieux qu'aux circonstances plus ou moins favorables dans lesquelles les expériences ont été faites.

Désignation des verres. — J'ai désigné les verres par leurs dénominations usuelles, en ajoutant le nom du fabricant et la densité. Ces densités ont été déterminées par immersion dans l'eau; j'indique la température de l'expérience et je rapporte les densités expérimentales, sans ramener l'eau à son maximum de densité, ces nombres étant plus commodes pour la pratique. Enfin, j'indique aussi la température à laquelle les déviations ont été mesurées.

---

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, t. Ier (1864).

	M. Guinand Feil.				M. Foiret.				M. Rossette.				M. Chance, à Birmingham.		M. Clément
	Flint lourd.	Flint léger.	Crown lourd.	Crown léger.	Flint lourd.	Flint léger.	Crown lourd.	Crown léger.	Flint lourd.	Flint léger.	Crown lourd.	Crown léger.	Flint.	Crown.	Flint lourd.
Densité.	3,5771	3,2395	2,5798	2,5505	3,5878	3,2294	2,5546	2,5486	3,6152	3,0166	2,5778	2,5135	3,2133	2,4797	3,5765
Temp. de la densité....	16°, 3	16°, 9	16°, 8	16°, 8	16°, 1	16°, 2	16°	17°, 0	16°, 2	16°	16°, 6	16°, 5	14°, 7	14°, 7	17°, 0
Temp. de la déviation .	26°, 0	26°, 0	21°, 5	22°, 5	31°, 0	26°, 5.	17°	22°, 5	30°, 0	17°	28°, 0	27°, 0	18°, 0	17°, 0	22°, 5
Raie A.	1,60885	1,57829	1,51912	1,51652	1,60629	1,57059	1,51994	1,51947	1,60927	1,56290	1,52814	1,51312	1,56721	1,51051	1,60464
B... ...	1,61223	1,58114	1,52107	1,51839	1,60959	1,57340	1,52183	1,52136	1,61268	1,56567	1,53011	1,51503	1,57012	1,51196	1,60797
C.......	1,61395	1,58261	1,52206	1,51936	1,61130	1,57488	1,52280	1,52233	1,61443	1,56711	1,53113	1,51601	1,57156	1,51284	1,60969
D.	1,61875	1,58671	1,52472	1,52196	1,61609	1,57886	1,52536	1,52490	1,61929	1,57107	1,53386	1,51862	1,57560	1,51566	1,61449
E.	1,62502	1,59197	1,52815	1,52527	1,62226	1,58401	1,52866	1,52815	1,62569	1,57624	1,53735	1,52195	1,58083	1,51883	1,62077
b (1). ..	1,62629	1,59304	1,52880	1,52591	1,62347	1,58505	1,52929	1,52879	1,62706	1,57726	1,53801	1,52261	1,58175	1,51945	1,62200
F.	1,63071	1,59673	1,53111	1,52815	1,62784	1,58869	1,53149	1,53096	1,63148	1,58078	1,54037	1,52487	1,58549	1,52167	1,62645
G.	1,64168	1,60589	1,53665	1,53349	1,63869	1,59761	1,53676	1,53622	1,64269	1,58952	1,54607	1,53030	1,59445	1,52684	1,63742
H.	1,65147	1,61390	1,54140	1,53806	1,64823	1,60547	1,54126	1,54071	1,65268	1,59727	1,55093	1,53487	1,60243	1,53102	1,64714
L	1,65681	1,62012	1,54389	1,54050	1,65354	»	»	»	1,65817	»	1,55349	»	1,60682	»	»
M.	1,66083	1,62138	1,54563	1,54229	1,65734	1,61269	»	»	1,66211	»	1,55531	1,53893	1,60987	1,53500	1,65597
N.	»	1,62707	1,54880	1,54521	1,66421	1,61831	»	»	1,66921	»	1,55853	1,54248	1,61537	1,53809	1,66308
O.	»	1,63341	1,55227	1,54846	1,67219	1,62438	»	»	1,67733	»	1,56198	»	1,62165	1,54130	1,67124
P.	»	1,63754	1,55444	1,55048	»	1,63026	»	»	»	»	1,56419	1,54717	1,62568	»	»
Q.	»	1,64174	1,55670	1,55252	»	»	»	»	»	»	1,56646	»	1,62994	»	»

(1) La raie la plus réfrangible du groupe.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES APPLIQUÉES A L'ÉLECTRO-PHYSIOLOGIE;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

Les savants qui s'intéressent aux progrès de l'électro-physiologie n'auront pas tout à fait oublié dans quelle direction ont été poursuivies mes études, dans ces dernières années, et quelle est la voie que j'ai essayé d'ouvrir dans un champ encore si obscur, par mes dernières communications à l'Académie. Après avoir étudié pendant bien des années les phénomènes principaux de l'électro-physiologie et leurs lois, j'ai cru que le moment était venu de rechercher quelle part peuvent avoir dans ces phénomènes les changements physiques et chimiques que le passage du courant électrique doit provoquer dans les muscles et dans les nerfs vivants, indépendamment de leurs propriétés vitales.

C'est dans ce but que j'ai fait un grand nombre d'expériences sur le pouvoir électromoteur secondaire développé dans les nerfs par le passage du courant électrique. J'ai pu ainsi prouver que les polarités secondaires éveillées dans un nerf, comme dans tout corps humide, circulent dans le nerf après la cessation du courant voltaïque dans une direction déterminée, de manière à intervenir nécessairement dans les phénomènes physiologiques que le courant provoque à l'ouverture du circuit. On connaît toutes les hypothèses qu'on a faites pour s'expliquer les contractions violentes qui s'éveillent dans un animal lorsque le courant cesse de passer, et le peu de fruit qu'on a tiré de ces hypothèses. Au contraire, nous savons maintenant que le passage du courant électrique polarise un nerf comme il fait d'un fil de coton imbibé d'eau, ou de tout autre corps solide d'une structure capillaire et imbibé d'un liquide conducteur, et que cette polarisation donne lieu à un courant

électrique qui circule au moment de l'ouverture du circuit : et puisque, dans une expérience bien connue d'électro-physiologie, le courant secondaire doit marcher dans le membre inverse de l'animal électrolysé juste dans la direction qui est la plus propre à exciter le nerf, il y a lieu d'attribuer à ce courant secondaire, c'est-à-dire à un fait physique très-connu, les contractions qui s'éveillent à l'ouverture du circuit.

Je demande la permission de rappeler encore à l'Académie une autre application que j'ai faite tout dernièrement de ces principes. Un fil de platine très-mince, recouvert d'une couche humide formée d'un fil de coton ou de chanvre et imbibé d'une solution saline, est très-actif pour la production des polarités et des courants secondaires. On n'a qu'à poser ce fil sur deux électrodes quelconques et à y faire passer un courant électrique pendant un instant très-court, pour voir ensuite ce fil, mis en communication avec le galvanomètre, développer des courants secondaires très-intenses. Une expérience facile à répéter avec les papiers chimiques réactifs met en évidence la propagation des courants électriques dans ce conducteur et montre clairement comment ces phénomènes se produisent avec une si grande intensité. Si au lieu d'un fil de platine préparé comme je l'ai dit, on emploie un fil de zinc bien amalgamé, également enveloppé d'un fil de chanvre ou de coton, et si l'on emploie également pour liquide une solution neutre de sulfate de zinc, on voit alors que les phénomènes obtenus avec le platine ne se produisent plus ; et en effet on sait que les polarités secondaires ne se développent pas sur le fil de zinc ainsi préparé. En partant de ces analogies, je n'ai plus hésité à affirmer que les polarités secondaires interviennent dans l'*électrotone* des nerfs et qu'on doit voir, relativement à la propagation de l'électricité et à la distribution des effets électrolytiques ainsi formés, une analogie intime entre la structure du nerf et celle d'un fil de platine enveloppé d'une

couche humide. Tout dernièrement encore, j'ai pu vérifier sur un fil de platiné ainsi préparé, que la ligature et la section agissent dans le même sens que sur l'électrotone des nerfs, c'est-à-dire en affaiblissant notablement ce phénomène sans le détruire entièrement.

Je vais maintenant entretenir l'Académie de nouvelles expériences tentées toujours dans la voie que j'ai décrite, c'est-à-dire en cherchant à rattacher les phénomènes électro-physiologiques à des effets physiques et chimiques déterminés par le passage du courant électrique.

Pouvoir électromoteur musculaire. — L'existence et les lois principales de ce pouvoir, comme propriété du tissu musculaire vivant, sont aujourd'hui établies; mais nous sommes encore dans l'obscurité, quant à son origine et à ses analogies avec tous les électromoteurs connus. On peut même ajouter que les derniers travaux sur la fonction de l'organe électrique de la torpille n'ont pas contribué à nous faire comprendre mieux la propriété électrique des muscles. Au contraire, en faisant voir que l'organe produit constamment de l'électricité et que cette production s'exalte d'une manière persistante après les décharges de l'organe, tandis que la contraction affaiblit le courant musculaire, on ne peut plus se fonder sur l'analogie qui paraissait d'abord exister entre ces deux fonctions physiologiques. Nous savons seulement, depuis longtemps, que l'électricité musculaire varie avec la propriété que les physiologistes appellent *irritabilité*. Les grenouilles qui sont restées pendant un certain temps dans l'eau privée d'air et couverte d'une couche d'huile, ou dans l'eau contenant en dissolution de l'acide carbonique, sans attendre qu'elles aient perdu leur vivacité ordinaire, ont cependant leur pouvoir électromoteur musculaire considérablement affaibli. Toutes ces expériences se font d'une manière sûre et facile, en opposant, dans le circuit du galvanomètre, des éléments musculaires à l'état naturel à d'autres éléments semblables qui ont

subi une certaine modification. De cette manière, il est facile de découvrir les effets produits dans le pouvoir électromoteur musculaire par un séjour prolongé des grenouilles dans l'air raréfié ou dans le gaz hydrogène. Le courant musculaire persiste toujours dans les muscles de ces grenouilles; mais lorsqu'on oppose ces muscles à des muscles semblables de grenouilles restées à l'état naturel, on obtient constamment un courant différentiel très-fort et persistant, dû à ces derniers.

Evidemment ces expériences nous amèneraient à supposer que les actions chimiques de la respiration musculaire interviennent dans la production de l'électricité, et cette hypothèse est certainement d'accord avec ce fait, que le muscle qu'on a fait contracter est devenu, d'une manière persistante, moins électromoteur que le muscle laissé en repos. On connaît une belle expérience de M. Cl. Bernard, démontrant qu'on trouve, après la contraction musculaire, le sang artériel privé d'oxygène et chargé d'acide carbonique.

Voici encore une expérience qui, d'une manière sûre, nous conduirait aux mêmes conclusions. On prend un certain nombre de grosses grenouilles, on les fixe par les membres supérieurs au bord d'une table, et on suspend à une des pattes, à l'aide d'un crochet, un poids de 50 ou 60 grammes qui tende le membre, en laissant libre l'autre membre. Après trente ou quarante minutes et même une heure, on prépare ces grenouilles de manière à former deux piles de demi-cuisses, qu'on met en opposition pour avoir le courant différentiel; une des piles est formée avec les muscles qui ont été chargés du poids, l'autre avec les muscles libres. On trouve ainsi un courant différentiel très-fort et très-persistant, dans le sens du courant des muscles qui n'ont pas travaillé.

Dans le même but et toujours par la même méthode, j'ai étudié quelle était l'influence de la chaleur et du contact plus

ou moins prolongé de l'air avec l'intérieur du muscle sur son pouvoir électromoteur. Pour cela, je coupe à moitié un certain nombre de grenouilles, je laisse un des groupes ainsi formés à la température ordinaire, qui était de + 8 degrés centigrades; je place l'autre groupe dans de l'air chauffé à + 40 degrés centigrades, et je le maintiens à cette température pendant trente ou quarante minutes. Un grand nombre d'expériences ainsi faites, soit sur des gastrocnémiens, soit sur des demi-cuisses, ne laissent aucune incertitude sur la diminution notable de l'électricité musculaire due à ce léger échauffement.

Il est également facile de s'assurer que la section transversale *fraîche* d'un muscle a constamment un pouvoir électromoteur plus fort que la section laissée à l'air pendant un certain temps. Cette différence augmente à mesure qu'on laisse écouler plus de temps entre les deux préparations. Il faut pour cela couper à un certain nombre de grenouilles une des cuisses à moitié, sans enlever la peau et laisser passer vingt minutes, une heure et même cinq à six heures, et puis préparer rapidement les deux piles opposées, l'une formée d'éléments dont la section est fraîche, l'autre formée d'éléments dont la section est exposée à l'air pendant un certain temps. On obtient toujours un courant différentiel très-fort dont le sens est celui de la pile des éléments à section fraîche.

On parvient même, en renouvelant la section tantôt d'une pile et tantôt de l'autre, à faire prévaloir tantôt l'une, tantôt l'autre de ces piles, et toujours celle où la section est fraîche.

Il était naturel de rechercher quelles sont les réactions chimiques que présentent les muscles des grenouilles dans ces différents cas, et quelle pourrait être l'influence de ces réactions sur l'électricité des muscles.

Il est facile de s'assurer de l'existence de ces réactions

chimiques; on n'a pour cela qu'à préparer rapidement une grenouille à la manière de Galvani, et à la poser ensuite sur des papiers de tournesol bleus et rouges. On ne tarde pas à voir que le papier bleu ne montre aucun changement, du moins pendant les premières vingt ou trente minutes; le papier rouge, au contraire, devient bleu presque immédiatement sous le tendon d'Achille et sous l'articulation de la cuisse. Ces changements marquent en quelque sorte la position des membres de la grenouille. La même chose arrive sur des jambes de poulet et de lapin. En un mot, les extrémités tendineuses immédiatement après la mort présentent une réaction décidément alcaline, tandis que la surface des muscles est neutre.

Voyons maintenant ce qui arrive pour l'intérieur du muscle. La section intérieure ou transversale fraîchement formée sur les cuisses de grenouille est neutre, ou, dans un grand nombre de cas, légèrement alcaline. Dans les muscles des animaux supérieurs, cette réaction se voit plus rarement.

Si on laisse à l'air ces muscles entiers, coupés en travers, les phénomènes chimiques changent entièrement; pour les muscles des oiseaux et des mammifères, ce changement est plus rapide; il est encore accéléré par l'action de la chaleur. L'intérieur des muscles, même quelques minutes après avoir été mis à découvert, présente la réaction acide; cette réaction augmente avec le temps. Pour les muscles des animaux à sang chaud, elle se produit plus rapidement. J'ai fait beaucoup d'expériences pour m'assurer si le contact de l'air atmosphérique avec l'intérieur du muscle est nécessaire pour que cette réaction se manifeste. Je crois m'être assuré que, pour les muscles de grenouille, l'acidité est plus lente à se produire dans le vide de la machine pneumatique que dans l'air; mais il est certain qu'en coupant les muscles de poulet ou de lapin peu de temps après la mort, et les muscles de grenouille cinq à six heures après, on trouve

déjà la réaction acide, tandis que cette réaction manque pour la surface des muscles et pour les tendons.

On doit maintenant se demander quel est le rôle que ces réactions chimiques naturelles des muscles peuvent exercer sur leur pouvoir électromoteur. Je me garderai bien pour le moment d'entretenir l'Académie de tous les doutes que cette question soulève, et je dois me borner à ajouter que, d'après les expériences que j'ai rapportées dans ce Mémoire, cette question est du plus haut intérêt pour la théorie des phénomènes électro-physiologiques.

Il y a pourtant un point sur lequel je n'hésite pas à me prononcer, dès ce moment. Il suffit d'avoir disposé l'expérience de deux piles de demi-cuisses opposées et donnant un courant différentiel nul ou très-faible, pour obtenir tantôt sur l'une, tantôt sur l'autre de ces piles, *une diminution immédiate et très-marquée* de son pouvoir électromoteur en mouillant les sections transversales des éléments avec une solution d'acide citrique ou acétique. On ne peut donc se refuser à admettre que l'acidité qui se produit après la mort dans le musle, et surtout dans la couche externe de la section transversale, doit être considérée comme la cause de la diminution et de la perte du pouvoir électromoteur des muscles des animaux tués. Je n'insisterai pas pour démontrer que l'influence produite par les différences de température, par les contractions préalables, enfin par l'emploi de muscles pris sur des animaux présentant différents degrés d'irritabilité, ne sont plus que la conséquence nécessaire de cette explication.

J'aurai l'honneur de communiquer plus tard à l'Académie les recherches que je ne manquerai pas de faire pour décider jusqu'à quel point les réactions chimiques trouvées dans les muscles interviennent dans leurs propriétés électriques à l'état de vie.

Il faut aussi tenir compte, dans l'explication de ces pro-

priétés, des phénomènes extrêmement curieux et encore si obscurs que notre illustre et infatigable confrère M. Becquerel vient de découvrir et qu'il a nommés *actions électro-capillaires*.

DE L'ÉLECTROLYSE DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS SELS;

PAR M. EDME-ALFRED BOURGOIN.

En 1849, M. Kolbe, se proposant d'isoler les radicaux dont beaucoup de chimistes admettaient implicitement l'existence dans les acides organiques, publia l'électrolyse de l'acétate de potassium en solution alcaline et concentrée (1). Il annonça qu'il se formait au pôle positif de l'acide carbonique et un carbure d'hydrogène, le méthyle, auquel il assigna le rôle d'un radical.

Le valérate de potassium fournit au même savant un autre radical analogue, le butyle. A l'aide de l'électrolyse et aussi par l'action du zinc sur les éthers iodhydriques, M. Kolbe et Frankland ont préparé une série de carbures qu'ils ont nommés *radicaux alcooliques* et auxquels ils ont assigné les formules suivantes :

Méthyle........................	C^2H^3
Éthyle........................	C^4H^5
Butyle........................	C^8H^9
Amyle........................	$C^{10}H^{11}$

Plus tard, MM. Brazier et Gossleth (2) ont ajouté à cette série le caproyle, en soumettant à l'action du courant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX.
(2) *Quarterly journal of Chymic Society*, t. III.

l'œnanthylate de potassium ; et M. Bouis, à la suite de ses recherches sur la série caprylique, a isolé le capryle (1).

Cependant on reconnut bientôt que ces carbures ne jouissaient pas de la propriété des radicaux. Laurent et Gerhardt proposèrent les premiers de doubler leurs formules ; d'un autre côté, M. Hofmann, par la comparaison des points d'ébullition, arrivait à la même conclusion. Ce dernier argument, qui repose sur une donnée purement physique, n'a pas été admis par M. Kolbe, par la raison que la règle des points d'ébullition des corps homologues ne peut être appliquée aux composés dont l'équivalent répond à 2 volumes.

Quoi qu'il en soit, l'électrolyse des acides gras, ou mieux celle de leurs sels, est actuellement formulée de la manière suivante :

$$2\,(C^{2n}H^{2n-1}MO^4) = \overbrace{2\,C^2O^4 + (C^{2n-2}H^{2n-1})^2}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{M^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

M. Kolbe a soumis à l'action du courant deux autres sels appartenant à des groupes différents, et les résultats obtenus furent d'un autre ordre : d'après ce chimiste, les lactates donneraient de l'aldéhyde et les succinates de l'éther méthylique. Mais ce dernier fait est erroné, ainsi qu'on l'a reconnu depuis.

En 1855, M. Wurtz (2), en vue de fournir de nouveaux arguments à la duplication des formules des radicaux alcooliques, chercha à préparer, à l'aide du courant, des carbures mixtes, analogues aux éthers mixtes de M. Williamson. Il soumit à l'électrolyse un mélange de valérate et d'œnanthylate de potassium ; parmi les produits de la décomposition, il parvint à isoler un carbure qu'il désigna sous le nom de *butyle-caproyle*, et auquel il crut pouvoir

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 77.

(2) *Ibidem.*

assigner la formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^{12}H^{13} \end{matrix}\right\} = C^{20}H^{22}.$$

Il interpréta semblablement d'autres résultats obtenus sur des mélanges analogues.

Récemment, M. Kekulé (1), a soumis à l'électrolyse les acides succinique, fumarique, maléique et bromomaléique.

Ce savant, en opérant sur le succinate de soude, a obtenu au pôle positif un mélange d'acide carbonique et d'éthylène. C'est ainsi que, dans l'espace de trois jours et à l'aide de quatre éléments, il a préparé plus de 30 grammes de bromure d'éthylène parfaitement pur.

On remarquera que l'éthylène et l'éther méthylique donnent à l'analyse des résultats identiques, car ils absorbent la même quantité d'oxygène pour former un même volume d'acide carbonique : ainsi s'explique l'erreur de M. Kolbe.

Les acides fumarique et maléique ayant donné de l'acétylène, l'acide bromomaléique devait théoriquement fournir de l'acétylène bromé, mais il ne s'est produit que de l'oxyde de carbone et de l'acide bromhydrique. L'auteur, qui n'a pu disposer pour cette expérience que d'une petite quantité de matière, pense que l'acétylène bromé se détruit au moment même de sa formation, en donnant naissance à des produits secondaires. Aussi les résultats obtenus sur les acides bibasiques ont-ils été représentés par une équation analogue à celle des acides gras, sauf la différence due à la basicité :

$$C^{2n}H^{2m-2}M^2O^8 = \overbrace{2C^2O^4 + C^{2n-4}H^{2m-2}}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{M^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

Généralisant tous les résultats qui précèdent, M. Kekulé (2) donne les équations suivantes,

---

(1) *Société chimique*; 1864.

(2) *Loco cit.*

Pour les acides d'une basicité paire :

$$\text{C}^{m+n}\text{H}^0\text{M}n\text{O}^{p+n} + \frac{n}{2}\text{H}^2\text{O} = \text{C}^m\text{H}^0\text{O}^{p-n} + n\text{CO}_2 + \frac{n}{2}\text{M}^2\text{O} + \frac{n}{2}\text{H}^2;$$

Pour les acides d'une basicité impaire :

$$2(\text{C}^{m+n}\text{H}^0\text{M}n\text{O}^{p+n}) + n\text{H}^2\text{O} = 2(\text{C}^m\text{H}^0\text{O}^{p-n}) + 2n\text{CO}^2 + n\text{M}^2\text{O} + n\text{H}^2.$$

En terminant son intéressant Mémoire, M. Kekulé annonce qu'il a fait quelques recherches sur les acides itaconique, malique, tartrique, lactique et aconitique, mais que les résultats qu'il a obtenus ne sont pas assez précis pour être communiqués. Il n'a, à ma connaissance, rien publié de nouveau sur cet important sujet.

Enfin, dernièrement M. Berthelot (1) a examiné la décomposition électrolytique d'un acide tribasique, l'acide aconitique, dans l'espoir d'obtenir la benzine :

$$2(\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^{12}) = 2[3\text{C}^2\text{O}^4 + (\text{C}^6\text{H}^3)^2] + 3\text{H}^2.$$

Mais il ne s'est formé que de l'oxyde de carbone mêlé d'un peu d'acétylène, les éléments du carbure étant brûlés par l'oxygène naissant :

$$(\text{C}^6\text{H}^3)^2 + 6\text{O}^2 = \text{C}^4\text{H}^2 + 4\text{C}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}^2.$$

En résumé, les acides organiques électrolysés jusqu'à ce jour sont les suivants :

1° L'acide acétique et quelques homologues;

2° L'acide lactique;

3° Les acides succinique, fumarique, maléique et bromomaléique;

4° L'acide aconitique.

Tels sont les résultats obtenus et l'interprétation générale qui en a été donnée.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXIV, page 760.

La théorie de M. Kolbe est admise actuellement par presque tous les chimistes, avec cette restriction cependant qu'un certain nombre de radicaux, tels que le méthyle, l'éthyle, etc., se doublent au moment même de leur formation.

Il y a plus : les formules rationnelles déduites de l'électrolyse ont été appliquées aux acides et aux sels minéraux, et à la place des véritables radicaux, je veux dire des corps simples, le soufre, le phosphore, l'azote, on a substitué des radicaux fictifs, le sulfuryle, le phosphoryle,...

Il y avait là cependant une inconséquence frappante; car cette généralisation est complétement improuvée par la théorie adoptée pour les sels minéraux, puisque les radicaux des oxacides ne sont pas mis à nu par le courant. Or, d'une part, l'électrolyse des sels minéraux a été soumise par les physiciens à une étude approfondie, et elle repose sur des bases certaines; d'autre part, l'électrolyse organique est à peine ébauchée, et son étude a été entreprise sous le coup d'idées théoriques plus ou moins spéculatives.

En présence de ces faits, j'ai pensé que de nouvelles études électrolytiques n'étaient pas sans importance, et j'ai entrepris celle des acides organiques et de leurs sels.

Le résultat capital auquel je suis parvenu peut se formuler ainsi : l'action du courant électrique est unique, fondamentale, qu'il s'agisse des acides ou des sels soit minéraux, soit organiques.

Cette loi générale, je l'espère, ressortira avec évidence des expériences consignées dans ce travail.

A l'électrolyse organique se rattache étroitement un autre ordre de faits, découverts en chimie minérale par Daniell et Miller, étudiés par Pouillet, Hittorf, d'Almeida : je veux parler des pertes inégales de sel éprouvées par les dissolutions salines au voisinage de chaque pôle. Un seul fait en chimie organique est connu dans cette direc-

tion, c'est celui que l'on doit à M. Hittorf (1), et qui a trait à l'électrolyse de l'acétate d'argent; encore quelques doutes se sont-ils élevés sur la valeur de cette expérience. Il n'était donc pas inutile de faire des recherches sur ce point de la science; aussi, à l'aide d'une méthode particulière, ai-je déterminé, dans la plupart des cas, la perte éprouvée près des pôles dans chaque électrolyse.

J'ajoute enfin, pour terminer ce qui a trait à cette exposition, que j'ai effectué l'électrolyse directe des acides organiques et que j'ai fait celle de quelques sels nouveaux. Cependant je n'ai pas cherché à en multiplier les exemples, mon but étant moins de produire des électrolyses nouvelles, intéressantes sans doute, mais particulières, que de rechercher la loi ou les lois de l'action du courant électrique sur les acides et sur les sels organiques.

THÉORIE DE L'ÉLECTROLYSE DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS SELS.

Lorsque l'on électrolyse un sel minéral, le métal va au pôle négatif, tandis qu'à l'autre pôle se rend le reste des éléments, c'est-à-dire l'oxygène et les éléments de l'acide anhydre ; ces derniers, se trouvant au sein d'une solution aqueuse, reproduisent l'acide ordinaire.

Dans le cas particulier des sels alcalins, la réaction fondamentale reste la même; seulement le métal réagit sur l'eau pour son propre compte, et il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif. En dernière analyse, on obtient : au pôle positif, l'acide et l'oxygène provenant de la décomposition du sel ; au pôle négatif, l'alcali régénéré et de l'hydrogène, produit d'une réaction secondaire. L'eau, vis-à-vis du courant, ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant, puisqu'elle ne fournit qu'indirectement l'un des deux gaz.

---

(1) *Annalen der Physik*, t. LXXXIX ; 1853.

D'après les théories généralement reçues, les phénomènes seraient bien différents lorsqu'il s'agit des sels organiques, puisque le courant mettrait en liberté des radicaux au pôle positif, comme le veut M. Kolbe.

J'ai reconnu par expérience que le courant n'a en réalité qu'une action unique, fondamentale, sur tous les acides et leurs sels, soit minéraux, soit organiques : il sépare l'élément basique, hydrogène ou métal, qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel apparaissent au pôle positif.

Telle est l'action fondamentale du courant électrique.

Si cette grande loi qui domine toute l'électrolyse des acides n'a pas été mise jusqu'ici en évidence d'une façon aussi nette et aussi générale, il faut en chercher la cause dans la nature même des sels organiques.

Soit, comme exemple, le succinate de potassium. Sa décomposition par le courant, telle que l'expérience nous la révèle et formulée en dehors de toute spéculation théorique, est la même que celle du sulfate de potasse :

$$\begin{array}{rcll} & & \overbrace{}^{\text{Pôle P.}} & \overbrace{}^{\text{Pôle N.}} \\ S^2K^2O^8 & = & (S^2O^6 + O^2) \quad + & K^2 \\ C^8H^4K^2O^8 & = & (C^8H^4O^6) + O^2 + & K^2 \text{ (1)}. \end{array}$$

Pour le sel minéral, il n'y a pas d'oxydation possible au pôle positif; aussi l'oxygène apparaît-il à l'état libre, tandis que les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide ordinaire. Dans le cas du sel organique, la réaction fondamentale reste la même, ainsi qu'on le verra; seulement on conçoit que l'oxygène à l'état naissant puisse donner lieu, dans des conditions déterminées, à des phénomènes d'oxydation et réagisse soit sur le car-

---

(1) Mes expériences démontrant que les formules rationnelles fondées sur l'action du courant n'ont aucune valeur, je me servirai exclusivement des formules ordinaires exprimées en équivalents :

$$C = 6, \quad H = 1, \quad O = 8.$$

bone, soit sur l'hydrogène de l'acide ou même sur ces deux éléments à la fois.

Si, d'autre part, on remarque que l'oxygène se porte ici de préférence sur le carbone, et qu'il se trouve avec ce dernier dans un rapport établi par la composition même de l'acide et par sa basicité, on voit qu'il pourra en résulter une réaction nettement définie et facile à formuler. C'est en effet ce qui a lieu, mais sous certaines conditions qui seront précisées.

Cette oxydation normale constitue ce que je propose d'appeler la *réaction caractéristique de l'acide organique*. Mais il ne faut pas oublier que ce n'est qu'une réaction secondaire, étrangère à l'action du courant.

EXEMPLES :

Acide acétique,

$$2\,C^4H^3O^3 + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^6;$$

Acide succinique,

$$C^8H^4O^6 + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^4;$$

Acide oxalique,

$$C^4O^6 + O^2 = 2\,C^2O^4;$$

Acide tartrique,

$$C^8H^4O^{10} + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

C'est à cet ordre de réactions qu'il faut rapporter la plupart des faits qui ont été publiés sur l'électrolyse des sels organiques, en particulier ceux de MM. Kolbe et Kekulé.

C'est ici le lieu de rappeler que M. Schutzenberger, en traitant l'acide acétique anhydre par le bioxyde de baryum, a obtenu de l'hydrure d'éthylène (méthyle), résultat qui cadre parfaitement avec la théorie que je développe en ce moment, puisque le carbure a dans les deux cas la même origine, la source qui produit l'oxygène naissant étant la seule différence qui distingue les deux réactions.

Indépendamment de cette oxydation normale, l'expérience démontre qu'il peut se produire d'autres oxydations

donnant lieu à de nouvelles réactions secondaires. On se rendra compte de ces faits, qui compliquent quelquefois singulièrement les électrolyses, en ayant égard aux considérations suivantes.

Lorsque l'on effectue l'électrolyse d'un sel organique à la manière ordinaire, c'est-à-dire en présence d'un excès d'alcali, ce dernier, ainsi qu'on le verra, subit l'action du courant et donne de l'oxygène au pôle positif; l'oxydation des éléments de l'acide pourra donc être plus profonde que dans ce cas normal, celui où l'acide est seul décomposé. On conçoit même que la combustion de l'acide puisse être complète sous l'influence de l'oxygène provenant de l'une ou l'autre de ces deux réactions, l'hydrogène formant de l'eau et le carbone donnant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou un mélange de ces deux gaz. C'est ce qui peut avoir lieu, par exemple, pour l'acide succinique :

$$C^8H^4O^6 + 6O^2 = 3C^2O^4 + C^2O^2 + 2H^2O^2.$$

Entre cette oxydation profonde et l'oxydation normale, peuvent se produire des combustions intermédiaires : ainsi s'explique la formation de l'acétylène qui accompagne toujours l'éthylène dans l'électrolyse précédente :

$$C^8H^4O^6 + 2O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2 + H^2O^2.$$

J'ajoute que les trois séries de phénomènes que je viens de formuler, savoir : l'action fondamentale du courant électrique, l'oxydation normale de l'acide organique et les autres oxydations secondaires, peuvent se produire simultanément dans l'électrolyse; seulement, suivant les conditions dans lesquelles on opère, on peut, en général, et à volonté, faire prédominer telle ou telle réaction, l'action du courant étant, bien entendu, dans tous les cas, primordiale et fondamentale.

Le tableau suivant résume d'une manière simple et précise la théorie que je viens de développer :

Action fondamentale du courant.

Sels et acides minéraux et organiques. . . . .
- Pôle N. Métal ou hydrogène basique.
- Pôle P.
  - Éléments de l'acide anhydre.
  - Oxygène de l'acide ou du sel.

Acides et sels organiques. — Réactions secondaires.

1er *Cas.* — Oxydation normale par l'oxygène de l'acide ou du sel :

- Pôle N. Métal ou hydrogène basique.
- Pôle P. Éléments de l'acide anhydre + Oxygène de l'acide ou du sel. — Acide carbonique + Carbure, acide, aldéhyde, etc.

2e *Cas.* — Oxydations secondaires par l'oxygène de l'acide ou du sel et de l'eau alcaline décomposée simultanément :

- Pôle N.
  - Métal ou hydrogène basique,
  - Hydrogène de l'eau alcaline.
- Pôle P. Acide et Oxygène de l'acide ou du sel +Oxygène de l'eau alcaline. — Produits secondaires d'oxydation.

Cette théorie, qui se dégagera de mes recherches avec une évidence telle, qu'elle sera, je l'espère, admise par tous les physiciens et les chimistes, permet, comme on le voit, de formuler d'une manière très-simple l'action fondamentale du courant électrique sur les acides organiques et leurs sels. Tous les autres phénomènes électrolytiques en dehors de cette action ne sont que des réactions secondaires dues à des combustions, et ils n'apparaissent plus dès lors que comme un cas particulier de l'oxydation des matières organiques. Enfin l'eau pure n'est pas décomposée et ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant ou de corps hydratant.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

I. — *Acétate neutre.*

Pour mettre en évidence l'action véritable du courant électrique sur l'acide acétique, il faut soumettre à l'élec-

trolyse une dissolution neutre et concentrée d'acétate de potassium (1).

Pour étudier cette action d'une manière complète, il est nécessaire d'employer un appareil remplissant plusieurs conditions qu'il semble difficile tout d'abord de réaliser complétement. En effet, il faut : 1° que l'on puisse recueillir exactement les gaz développés à chaque pôle aux différentes phases de la décomposition, ce qui exige que les électrodes soient rigoureusement séparés ; 2° que l'on puisse étudier facilement les changements de composition qui ont lieu au sein de la dissolution sans interrompre l'expérience ; 3° que les liquides de chaque pôle ne puissent se mélanger, bien que communiquant directement entre eux.

Après plusieurs essais, qu'il est inutile de rappeler, j'ai réalisé toutes ces conditions au moyen de l'appareil suivant (2).

Il se compose d'un premier tube gradué, percé à sa partie inférieure d'une petite ouverture de 3 à 4 dixièmes de millimètre de diamètre, et fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc donnant passage : à un petit tube à dégagement pour recueillir les gaz ; à un siphon presque capillaire pour opérer des prises de liquide à des époques convenablement choisies ; à un fil de platine qui communique d'une part avec le pôle positif de la pile, d'autre part avec une lame de platine formant à l'intérieur du tube l'électrode positif.

Ce premier tube est entouré d'un autre tube dont la capacité est telle, qu'en versant par exemple 30 centimètres

---

(1) On ne doit pas employer pour cette expérience l'acétate du commerce, car il renferme des quantités notables de sulfate de potasse et toujours des chlorures, souvent en proportion considérable. Le mieux est de saturer de l'acide acétique pur et concentré par du carbonate de potasse pur, de manière à obtenir une solution rigoureusement neutre.

(2) Cet appareil a été construit, d'après mes indications, par MM. Alvergnat frères.

cubes dans chaque tube, le niveau extérieur s'élève un peu au-dessus du niveau intérieur, de 40 millimètres par exemple. L'électrode négatif plongeant dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, le courant passera du liquide intérieur au liquide extérieur à travers la petite ouverture placée à la partie inférieure de l'appareil. Il est évident maintenant que si l'on fait dégager le gaz intérieur (celui qui se forme au pôle positif et qu'il faut principalement examiner) sous une pression de 4 centimètres, les liquides positif et négatif seront égaux et dans des conditions telles, que leur mélange est rendu impossible. En admettant même que ce mélange puisse s'effectuer en une certaine proportion, il n'aura lieu qu'auprès de la petite ouverture de communication, c'est-à-dire assez loin des pôles et en quantité assez faible pour qu'il soit complétement négligeable; au surplus, mes analyses prouvent que la séparation des pôles est rigoureuse et que ce mélange n'a pas lieu en quantité appréciable pendant toute la durée d'une électrolyse, alors même que cette électrolyse est continuée pendant quatre jours sans interruption.

Ceci posé, voici les détails de l'expérience, faite à l'aide de cet appareil, sur une solution neutre et concentrée d'acétate de potassium :

Solution . .	Pôle P.	29,5 cc
	Pôle N.	29,5

1^{cc} donne $SO^3KO = 0,4192$; acétate, 0,472

En faisant passer le courant produit par quatre éléments (1), la décomposition commence immédiatement bien que la distance qui sépare les deux électrodes soit de 15 à 18 centimètres; cependant, dans ces conditions, le dégagement gazeux se fait avec une assez grande lenteur au

(1) Lorsque je n'indiquerai pas à l'avenir la nature du courant, c'est que l'expérience aura été faite à l'aide de quatre éléments ordinaires, modèle de Deleuil.

pôle positif, car on ne recueille guère que 4 à 5 centimètres cubes de gaz à l'heure au début de l'expérience.

Après six heures d'action, j'ai puisé près de chaque pôle 5 centimètres cubes de liquide, la disposition de l'appareil permettant de faire ces prises sans modifier en rien la marche de l'opération.

Voici le résultat des analyses :

Première prise. — *Après 6 heures.*

1° *Liquide positif* (fortement acide) :

1^{cc} donne $SO^3KO = 0,412$; acétate, 0,464;
348 div. ($BaHO^2$) répondant à $SO^3HO = 0,289$,
2^{cc} du liquide P ont exigé 20 div.;

d'où

$$\text{Acide libre dans } 1^{cc} : \frac{0,3538 \times 10}{348} = 0,0101.$$

2° *Liquide négatif* (très-alcalin) :

1^{cc} donne $SO^3KO = 0,430$; acétate, 0,484;
10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) occupant 284 div.,
2^{cc} du liquide N ont exigé 16 div.;

d'où

$$\text{Alcali libre dans } 1^{cc} : \frac{56,2 \times 0,289 \times 8}{49 \times 284} = 0,0093.$$

Or les nombres 93 et 101 sont à très-peu près entre eux comme les équivalents de la potasse (KHO^2) et de l'acide acétique ($C^4H^4O^4$) ; d'où l'on peut conclure que le résultat final de l'action du courant est la séparation de l'acide qui se rend au pôle positif, tandis que l'alcali s'accumule au pôle négatif ; en d'autres termes, que la décomposition du sel en carbure d'hydrogène et en acide carbonique a été sensiblement nulle.

On arrive à la même conclusion en donnant aux résultats qui précèdent la forme suivante :

1° Liquide primitif, 2cc..	Acide du sel........		0,579
	Alcali.............		0,540
2° Liquide positif, 1cc...	Acide..	libre.....	0,010
		du sel.....	0,283
	Alcali.............		0,264
3° Liquide négatif, 1cc...	Acide du sel........		0,285
	Alcali..	libre......	0,009
		du sel.....	0,267

On retrouve donc après six heures :

1° Pour l'alcali,

$$0,009 + 0,267 + 0,264 = 0,540.$$

2° Pour l'acide,

$$0,010 + 0,285 + 0,283 = 0,578.$$

Il n'y a donc perte que de 1 milligramme d'acide. Cette faible quantité, qui montre avec quelle précision ces dosages peuvent être effectués, est cependant trop petite pour qu'on puisse en conclure ici avec certitude qu'il y a perte d'acide; mais cette perte est réelle, comme je le démontrerai plus loin.

Les analyses qui précèdent conduisent à un autre résultat fort remarquable, c'est que la quantité de sel perdue aux deux pôles est inégale, le pôle positif éprouvant la perte la plus grande, contrairement à ce qui a lieu pour les sels minéraux :

Perte de sel.. { Au pôle P, $0,472 - 0,464 = 0,008$;
Au pôle N, $0,472 - (0,484 - 0,016) = 0,004$.

Ainsi, dans 2 centimètres cubes puisés près des pôles et après six heures d'action, il y a eu 0,012 de sel décomposé, et les $\frac{2}{3}$ de cette quantité ont été fournis par le pôle positif.

Les recherches que j'ai faites dans cette direction conduisent toujours au même résultat. Il y a plus : à mesure que l'on prolonge l'expérience, les différences entre les

pertes deviennent de plus en plus grandes, de telle sorte que la perte totale a lieu presque exclusivement aux dépens du pôle positif. Un fait qui rentre dans cette loi générale a déjà été indiqué par M. Hittorf (1), au sujet de l'électrolyse de l'acétate d'argent; mais comme les deux compartiments de l'appareil employé par ce savant communiquaient par une large surface, et que son expérience avait duré quatre jours, le fait qu'il avait annoncé n'avait pas été généralement admis, d'autant plus que c'est précisément le résultat inverse que l'on obtient constamment avec les sels minéraux (2).

La formation presque exclusive de l'acide acétique au pôle positif est un fait d'une importance capitale, puisqu'elle met en évidence l'action fondamentale du courant. Il était donc opportun de chercher une nouvelle vérification de cette loi, et j'ai pensé qu'elle me serait donnée par l'étude des gaz qui se dégagent au pôle positif, l'appareil que j'ai décrit me permettant de les recueillir facilement. En voici l'analyse :

Vol. gaz..................	182	$C^2O^4 = 19$
Après l'action de la potasse..	163	
» acide pyrogall.	4	$O^2 = 159$

(1) *Annalen der Physik*, t. LXXXIV; 1853.

(2) Ces pertes, qui sont diamétralement opposées près de chaque pôle, suivant qu'il s'agit des sels minéraux ou organiques, trouveront sans doute leur explication générale dans la détermination des conductibilités électriques. Pour s'en rendre compte, il suffit d'admettre que la solution neutre d'un sel organique conduit mieux l'électricité que lorsqu'elle est acide et beaucoup moins que lorsqu'elle est alcaline. Dans cette hypothèse, qu'il serait du reste facile de vérifier expérimentalement, l'inégalité des pertes s'expliquerait aisément, l'alcali du compartiment négatif préservant le sel de la décomposition et l'acide organique produisant un résultat inverse au pôle positif. Il y a là toute une grande question à étudier et qui conduirait sans doute à des résultats importants, car l'électrolyse des sels paraît être intimement liée à leur conductibilité. Malheureusement la détermination exacte des conductibilités au sein des liquides électrolytiques présente de grandes difficultés.

D'où l'on déduit :

$$C^2O^4 = 10,4$$
$$O^2 = 87,4$$
$$\text{Résidu} = 2,2$$

Le résidu 2,2 était trop faible pour être soumis à l'analyse : il a brûlé avec une flamme bleue, indiquant la présence de l'oxyde de carbone. Peut-être aussi contenait-il des traces d'hydrure d'éthylène.

Cette analyse vient à l'appui des conclusions qui précèdent : elle démontre que le courant a pour effet d'accumuler l'acide au pôle positif, et que par suite la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$2(C^4H^3KO^4) = (C^4H^3O^3 + O)^2 + K^2.$$

On doit donc admettre : d'une part, que le courant sépare l'élément basiqne, le potassium, et que ce métal se rend au pôle négatif où il réagit sur l'eau pour son propre compte, à la manière ordinaire ; d'autre part, que les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide acétique ordinaire, tandis que l'oxygène se dégage au pôle positif.

Cependant une combustion partielle a lieu dans cette circonstance, puisque le gaz contient de l'acide carbonique et une petite quantité d'oxyde de carbone. J'ajoute que cette oxydation augmente très-sensiblement à mesure que l'électrolyse continue, ainsi qu'on peut le voir d'après les analyses suivantes :

	12 heures.	20 heures.	42 heures.
$C^2O^4 =$	21,4	24,5	29,2
$O^2 =$	74,4	72,2	64,3
$C^2O^2 =$	2,2	3,3	6,5

Afin d'étudier la marche de la décomposition, une deuxième prise a été faite après vingt-quatre heures, puis une troisième après soixante-quatre heures.

Deuxième prise. — *Après 24 heures.*

1° *Liquide positif :*

1^{cc} exige 34 div. de baryte;
Acide libre dans 1^{cc}, 0,0 346.

2° *Liquide négatif :*

2^{cc} ont exigé 56 div. (SO^3HO);
Alcali libre dans 1^{cc}, 0,0 327.

Troisième prise. — *Après 64 heures.*

1° *Liquide positif :*

1^{cc} donne $SO^3KO = 0,272$; acétate, 0,306;
2^{cc} ont exigé 234 div. de baryte;

d'où

Acide libre dans 1^{cc}, 0,118.

2° *Liquide négatif :*

1^{cc} a donné $SO^3KO = 0,564$; acétate, 0,635;
2^{cc} ont exigé 168 div.;
Alcali libre dans 1^{cc}, 0,098.

On a donc après soixante-quatre heures d'action :

Perte de sel.. { Au pôle P, $0,472 - 0,306 = 0,166$;
Au pôle N, $0,472 - (0,635 - 0,171) = 0,008$.

Voici les résultats obtenus dans une autre série d'expériences dans laquelle j'ai opéré sur une plus grande quantité de la solution saline; la régénération de l'acide acétique au pôle positif est encore ici nettement mise en évidence :

Première prise. — *Après 32 heures :*

10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) exigent...... 666 div. de baryte;
10^{cc} liquide positif » .... 808 »

d'où

Acide libre dans 10^{cc}, 0,429.

DEUXIÈME PRISE. — *Après 42 heures :*

10^{cc} liquide P ont exigé.................. 1 055 div.;
Acide libre, 0,650

Au reste, je me suis assuré que la quantité d'acide carbonique contenue dans le compartiment positif est négligeable, car si l'on porte rapidement à l'ébullition le liquide, le dosage acidimétrique donne sensiblement le même résultat,

10^{cc} du liquide P (2e prise) ayant exigé 1 045 div.

En résumé, les analyses qui précèdent démontrent :

1° Que la proportion d'acide libre croît proportionnellement au temps;

2° Que la presque totalité du sel décomposé vient du pôle positif;

3° Qu'une petite quantité d'acide est détruite par l'oxygène naissant, avec production d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, d'après une équation analogue à la suivante :

$$C^8H^6O^6 + 7\,O^2 = 3\,C^2O^4 + C^2O^2 + 3\,H^2O^2 \quad (1).$$

II. — *Solutions alcalines.*

Lorsque l'on électrolyse une solution concentrée, faite à équivalents égaux d'acétate et d'alcali, il ne se dégage que

(1) A la fin de l'expérience, il s'est déposé sur les électrodes des cristaux que j'ai recueillis.

Ceux du pôle négatif étaient très-déliquescents et fortement alcalins; pressés dans du papier joseph, puis desséchés, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

10^{cc} ($SO^3HO = 0{,}289$) occupant..... 465 div.
0,970 du sel ont exigé.............. 214 div.

Ceci conduit à la formule : $3\,C^4H^3KO^4 + KHO^2$. Il ne s'agit pas là d'un mélange d'acétate et de bicarbonate. Je cite ce fait sans y attacher d'importance.

Les cristaux positifs étaient finement aiguillés, moins déliquescents que les précédents; leur quantité était trop faible pour en faire l'analyse.

de l'oxygène au pôle positif. Le résultat reste le même quand on augmente la proportion d'alcali.

Si maintenant on opère sur une solution saturée faite avec deux équivalents d'acétate pour un seul équivalent d'alcali, les résultats que l'on obtient sont bien différents : c'est alors que la réaction annoncée par M. Kolbe devient le phénomène prépondérant. En effet, les gaz examinés à différentes époques donnent le tableau suivant :

GAZ.	12^h	18^h	24^h	30 à 36^h	48^h	56^h
O^2........	15,5	6	2,7	"	"	"
C^2O^2.....	5,3	5,1	4,8	4,3	3,7	2,4
C^4H^6......	79,2	88,9	92,5	95,5	96,3	97,6

A partir de cinquante-six heures, l'acide carbonique apparaît dans le mélange gazeux :

GAZ.	60^h	64^h	72^h	80^h	96^h
O^2....	"	1,1	4,7	5	8,2
C^2O^4..............	2,1	3,2	12,8	17,3	17,6
C^2O^2..............	3,8	3,7	3,6	3,4	3
C^4H^6.......... ...	94,1	92	78,9	74,3	71,2

On remarquera que l'acide carbonique se forme en réalité dès le début de l'expérience ; seulement il est complétement retenu tant que l'alcali libre se trouve en quantité suffisante au pôle positif.

Ces analyses démontrent : 1° que la combustion normale de l'acide organique par l'oxygène a lieu surtout dans une solution modérément alcaline ; 2° que la quantité d'oxyde de carbone qui se produit reste sensiblement con-

stante pendant tout le temps de l'expérience, car le maximum que l'on observe tout d'abord est plus apparent que réel, puisqu'au début de l'expérience le gaz positif est privé de l'acide carbonique qui devrait se dégager simultanément.

Quant à l'oxygène qui se dégage ou qui produit la combustion de l'acide, il tire non-seulement son origine du sel organique, mais encore de la décomposition de l'eau alcaline, l'eau pure ne jouant d'autre rôle que celui de dissolvant.

J'ai cherché à vérifier cette dernière interprétation en soumettant à l'électrolyse une dissolution de potasse caustique. L'expérience ayant duré trente-six heures, deux prises ont été faites, l'une au pôle positif, l'autre au pôle négatif. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Solution alcaline...	Pôle P...	25,2 cc
	Pôle N...	25,2

10cc ($SO^3HO = 0,289$) occupant 400 div.,
1cc de la solution alcaline a exigé 175,5;
Alcali libre dans 1cc (KHO^2), 0,145.

1° *Liquide positif.* — Après trente-six heures :

1cc a exigé 106 div.;
Alcali libre, 0,087.

2° *Liquide négatif.*

1cc a exigé 246 div.;
Alcali libre, 0,203.

Cette expérience est très-nette : elle démontre que l'alcali subit une décomposition analogue à celle d'un sel, et que le potassium qui se porte au pôle négatif réagit sur l'eau à la manière ordinaire.

1° $$KHO^2 = (HO + O) + K,$$

2° $$K + H^2O^2 = KHO^2 + H.$$

Ainsi s'expliquent le rôle de l'alcali et son accumulation

au pôle négatif. Cette expérience est favorable à l'opinion des physiciens qui pensent que l'eau chimiquement pure est indécomposable par le courant.

Pour terminer ce qui a trait à l'électrolyse des acétates, j'ajoute que M. Kolbe dit qu'il se forme des vapeurs d'éther acétique et peut-être aussi une petite quantité d'éther méthylique : je n'ai observé dans aucun cas la formation de semblables produits. Par contre, l'oxyde de carbone prend constamment naissance, et sa présence a donné lieu à une erreur que l'on trouve reproduite dans tous les traités classiques, à savoir, que le carbure des acétates brûle avec une flamme bleuâtre. Débarrassé de l'oxyde de carbone qu'il contient, ce carbure brûle avec une belle flamme analogue à celle de l'éthylène, mais moins éclatante toutefois et sans donner lieu à un dépôt de charbon.

En résumé :

1° Le courant agit sur l'acétate de potassium comme sur un sel minéral;

2° Dans une solution modérément alcaline, l'oxygène du sel réagit sur les éléments de l'acide anhydre en donnant lieu à une oxydation normale, d'où résultent un carbure d'hydrogène et de l'acide carbonique;

3° Une certaine quantité d'acide à l'état naissant subit une combustion totale sous l'influence de l'oxygène provenant soit du sel, soit de l'eau alcaline ;

4° Les deux pôles subissent des pertes très-inégales, la presque totalité du sel qui disparaît appartenant au pôle positif.

ÉLECTROLYSE DIRECTE DES ACIDES.

J'ai cherché à électrolyser directement les acides organiques. Si ces corps ont une composition réellement analogue aux sels qui en dérivent, comme on l'admet, ils doivent se comporter, sous l'influence du courant, d'une manière semblable, c'est-à-dire donner l'hydrogène ba-

sique au pôle négatif, le reste des éléments de l'acide s'accumulant au pôle positif.

Il était d'autant plus intéressant de tenter ces expériences, que les acides organiques me paraissaient susceptibles de mettre plus nettement en évidence que les acides minéraux l'action du courant électrique, puisque la réaction serait accompagnée sans doute de phénomènes plus nombreux et plus variés.

Ces prévisions ont été confirmées par l'expérience. Mais avant de développer l'électrolyse de l'acide acétique, je crois utile d'indiquer celle d'un acide minéral, de l'acide sulfurique par exemple : les résultats que j'ai obtenus avec cet acide donneront une idée exacte de la précision que l'on peut atteindre en se servant du petit appareil que j'ai décrit au début de ce travail, et en suivant la méthode que j'ai imaginée.

I. — *Électrolyse de l'acide sulfurique.*

On admet généralement que l'acide minéral que l'on ajoute à l'eau pour la décomposer ne sert qu'à augmenter la conductibilité, de telle sorte que l'hydrogène et l'oxygène qui apparaissent à chaque instant sont le résultat direct de la décomposition de l'eau ; en réalité, le phénomène est plus complexe, ainsi qu'on peut s'en convaincre d'après les résultats qui vont suivre et d'après ceux qui sont fournis par l'étude des acides organiques :

$$\text{Solution acide } (S^2H^2O^8.Aq) \left\{ \begin{array}{ll} \text{Pôle P} \ldots\ldots & 24,5, \\ \text{Pôle N} \ldots\ldots & 24,5. \end{array} \right.$$

10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) étant saturés par 510 div. de baryte,
2^{cc} de la solution ont exigé 566,5 div. ;

d'où

Acide libre dans 1^{cc}, 0,321.

Le courant ayant traversé la saturation pendant qu

rante-huit heures, deux prises ont été faites après ce laps de temps, l'une au pôle positif, l'autre au pôle négatif :

1cc liq. P a exigé............	491 div.,
1cc liq. N a exigé............	77 div.

On déduit de ces données :

Acide libre	dans 2cc liq. primitif...		0,321,	
	dans 1cc..	Liq. P....	0,278	= 0,321.
		Liq. N....	0,043	

Ainsi, à la fin de l'expérience, la quantité d'acide sulfurique qui se trouve près du pôle positif est huit fois plus considérable que celle qui existe au pôle négatif. Un résultat analogue a déjà été indiqué par Daniell; mais ce savant, qui opérait à l'aide d'un vase séparé en deux compartiments par un diaphragme (1), incline à penser qu'il s'agit ici d'un simple phénomène de transport à travers la cloison membraneuse. J'admets plutôt que l'acide sulfurique se comporte à la manière d'un sel : l'hydrogène basique va au pôle négatif, tandis que le reste de l'acide se rend au pôle positif, et là les éléments de l'acide anhydre régénèrent au sein de l'eau l'acide sulfurique ordinaire :

1° $$S^2H^2O^8 = (S^2O^6 + O^2) + H^2,$$

2° $$S^2O^6 + H^2O^2 = S^2H^2O^8.$$

S'il en est ainsi, on doit retrouver à la fin de l'expérience tout l'acide primitivement employé, mais réparti d'une manière très-inégale à chaque pôle. C'est en effet ce qui a lieu.

Cette interprétation trouve un appui dans l'électrolyse directe des acides organiques, car le courant décompose ces derniers à la manière des sels; seulement, à la fin de l'expérience, on retrouve en général moins d'acide organique dans la solution, une partie ayant subi, de la part de

(1) Becquerel, *Traité d'électricité*, t. II, p. 43.

l'oxygène, une combustion plus ou moins complète, avec formation d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de carbure d'hydrogène, etc.

II. — *Acide acétique libre.*

L'acide acétique est, de tous les acides organiques que j'ai examinés, celui qui s'électrolyse le plus difficilement.

Au maximum de concentration, il ne paraît pas susceptible de se décomposer sous l'influence du courant; l'acide très-concentré ne m'a donné également qu'un résultat négatif.

Étendu de son volume d'eau, il s'électrolyse, mais avec difficulté; on facilite l'action en remplaçant le tube intérieur de l'appareil déjà décrit par un autre tube presque entièrement ouvert à la partie inférieure; on obtient alors au pôle positif un gaz principalement formé d'oxygène et d'acide carbonique :

	Après 24 heures.	Après 3 jours.
O^2 =	97	95,8
C^2O^4 =	2,3	2,7
Résidu =	0,7	2,5

A la fin de l'expérience (quatre jours), la quantité d'acide carbonique augmente sensiblement dans le gaz que l'on recueille, et il ne peut rester aucun doute sur la formation de cet acide, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'analyse suivante :

Vol. gaz.	180 »	C^2O^4 = 8,5
Après l'action de la potasse. . . .	171,5	
» acide pyrogall. .	5,5	O^2 = 166

Le résidu 5,5 était trop faible pour être analysé; il a brûlé avec une flamme bleuâtre en produisant une légère détonation; il contenait donc de l'oxyde de carbone et peut-être aussi une trace d'hydrure d'éthylène.

Dans une autre série d'expériences, les liquides électrolytiques ont été analysés. Voici les résultats obtenus :

10^{cc} (SO^3HO = 0,289) étant saturés par 220,5 div. de baryte,
1^{cc} solution acide a exigé......... 268,5 div.
Acide libre, 0,4309.
1^{cc} Sol. P. (après quatre jours), 272 div.
Acide libre, 0,4365.
1^{cc} Sol. N, 265 div.
Acide libre, 0,4252.

Ces dosages sont d'accord avec les analyses gazeuses qui précèdent, pour démontrer que l'électrolyse de l'acide acétique est en principe identique à celle de l'acide sulfurique. Une petite différence cependant existe, c'est la combustion d'une faible quantité de l'acide organique par l'oxygène, encore cette oxydation est-elle si peu considérable, qu'elle n'est pas accusée par le dosage acidimétrique, bien qu'elle soit réelle, ainsi qu'on l'a vu plus haut.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE FORMIQUE.

I. — *Formiate neutre de soude.*

Une solution neutre et concentrée de formiate de soude (1) s'électrolyse avec la plus grande facilité ; cependant le dégagement gazeux est d'abord assez faible au pôle positif, car il ne s'est dégagé à ce pôle, en quinze heures, que 44 centimètres cubes de gaz, dont voici la composition :

$$C^2O^4 = 87,9$$
$$O^2 = 7$$
$$Az = 5,1$$

(1) L'acide formique et les formiates que j'ai employés ont été préparés et mis à ma disposition par mon ami M. Lorin. Qu'il reçoive mes sincères remercîments.

En continuant l'expérience, le dégagement s'accélère et l'oxygène disparaît complétement du mélange :

GAZ.	15h	42h	64h	72h	80h
C^2O^4...............	99,1	99,4	99,5	99,5	99,5
Air...............	0,6	0,7	0,5	0,5	0,5

Deux prises de liquide auprès des pôles ont été faites, l'une après quinze heures, l'autre après quarante-deux heures. Voici le détail des analyses :

Solution saline... { Sol. P.......... 30,2 cc
Sol. N.......... 30,2

1^{cc} donne $SO^3NaO = 0,388$, $C^2HNaO^4 = 0,371$.

Première prise. — *Après* 15 *heures.*

1° *Liquide positif* (acide) :

10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) étant saturés par 510 div. de baryte
2^{cc} liquide P ont exigé............ 46 »

Acide libre dans 1^{cc}, 0,0122.

1^{cc} liquide P donne : $SO^3NaO = 0,368$, $C^2HNaO^4 = 0,352$.

2° *Liquide négatif* (alcalin) :

10^{cc} (SO^2HO) occupant............... 338 div.,
2^{cc} liquide N ont exigé................. 50 div.;

Alcali libre dans 1^{cc}, 0,0174

1^{cc} cube donne : $SO^3NaO = 0,408$; formiate, 0,390.

Deuxième prise. — *Après* 42 *heures.*

1° *Liquide positif :*

2^{cc} ont exigé.................. 164 div. de baryte

Acide libre dans 1^{cc}, 0,0435.

1^{cc} donne : $SO^3NaO = 0,328$; formiate, 0,314.

2° *Liquide négatif :*

2^{cc} exigent........................ 140 div. (SO^3HO);

Alcali libre dans 1^{cc}, 0,0488.

1^{cc} donne : $SO^3NaO = 0,448$; formiate, 0,429.

Il résulte de ces expériences que dans une solution neutre de formiate de soude, le courant, comme dans le cas des acétates, sépare l'élément basique qui s'accumule au pôle négatif, tandis que le reste du sel va au pôle positif, une partie des éléments de l'acide anhydre reproduisant l'acide ordinaire, l'autre partie étant oxydée par l'oxygène mis en liberté :

1° $$2C^2HNaO^4 = (C^2HO^3 + O)^2 + Na^2.$$

2° $$2(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

De plus, on voit que les pertes de sel sont inégales et que le pôle positif éprouve encore ici la perte la plus grande. Pour s'en convaincre, il suffit d'effectuer sur les données numériques qui précèdent un calcul analogue à celui que j'ai développé en détail au sujet de l'acide acétique. On obtient ainsi :

		Après 15 heures.	Après 24 heures.
Perte de sel dans 1^{cc}.	Au pôle P.....	0,019	0,057
	Au pôle N.....	0,010	0,024

On se rend compte de ces inégalités en remarquant que la solution, dès que le courant circule, devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif; le phénomène s'explique dès lors si l'on admet que le courant passe de préférence à travers la solution alcaline; en d'autres termes, si l'alcali conduit mieux l'électricité que la solution acide. Ces expériences, répétées avec du formiate de baryte, conduisent aux mêmes conclusions, à cela près que le liquide se trouble par suite de la formation du carbonate de baryte.

On remarquera que dans l'électrolyse du formiate neutre de soude, il ne se dégage qu'une quantité insignifiante d'oxygène (moins de 1 centimètre cube), et que ce dégagement

ne s'est manifesté qu'au début de l'expérience; or, d'un autre côté, la quantité d'acide formique qui devient libre croît proportionnellement au temps. En rapprochant ces résultats, on ne peut les interpréter qu'en admettant qu'une certaine quantité d'acide à l'état naissant est détruite par l'oxygène, l'hydrogène formant de l'eau et le carbone de l'acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2.$$

Mais d'où vient cet oxygène? Provient-il en totalité de la décomposition du sel, est-il fourni en partie par l'eau décomposée simultanément? Cette question sera abordée au sujet de l'acide libre.

Quoi qu'il en soit, on voit que l'électrolyse des formiates alcalins est plus compliquée qu'elle ne le paraît de prime abord, et que l'on retrouve ici au moins deux des trois séries de réactions que j'ai formulées dans la théorie générale de l'électrolyse, savoir : l'action fondamentale du courant, la réaction caractéristique de l'acide et les autres réactions secondaires dues à une oxydation complète.

II. — *Formiate et alcali.*

		cc
Solution . .	Pôle P	20,2
	Pôle N	20,2

1^{cc} donne : $SO^3KO = 0,695$; $C^2HKO^4 = 0,671$.

0,289 (SO^3HO) occupant	400 div.,
1^{cc} a exigé pour la saturation alcaline libre	124 div.;

Alcali libre, 0,102; $C^2HKO^4 = 0,153$.

1 centimètre cube de la solution contenait donc :

$$C^2HKO^4 = 0,671 - 0,153 = 0,518.$$

La solution répond donc à peu près à la formule

$$3\,C^2HKO^4 + KHO^2.$$

Dès que le courant passe à travers cette solution, il se

produit un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif. Rien de semblable n'a lieu au pôle positif : c'est à peine si l'on obtient 2 centimètres cubes de gaz pendant les quatre premières heures. On peut conclure de là que l'oxygène mis en liberté brûle les éléments du sel, et que l'acide carbonique formé est retenu par l'alcali libre.

Dès que l'excès d'alcali a disparu au pôle positif, le dégagement s'accélère et on ne recueille bientôt que de l'acide carbonique pur :

Vol. gaz (après 24 heures). .	235	$C^2O^4 = 233,9$
Après l'action de la potasse. .	1,1	

A ce moment, tandis le pôle négatif accuse un grand excès d'alcali libre, on ne trouve plus à l'autre pôle qu'un mélange de formiate et de carbonate alcalin :

1^{cc} sol. N. a exigé pour la saturation.	231 div.	(SO^3HO).
1^{cc} sol. P. » »	25 div.	

Ainsi l'acide carbonique obtenu ne provient plus complétement du formiate, mais bien du carbonate alcalin qui s'électrolyse simultanément lorsque l'alcali a été saturé au pôle positif.

III. — *Acide formique libre.*

Les formiates s'électrolysant, comme on l'a vu, avec une grande facilité, j'ai pensé qu'il en serait sans doute de même de l'acide formique libre.

En opérant sur l'acide formique étendu de son volume d'eau, et en se servant de l'appareil ordinaire, il ne s'est pas dégagé de gaz au pôle positif, même après dix-huit heures d'action. Cependant les lames de platine s'étant légèrement polarisées et quelques fines bulles s'élevant de temps en temps du compartiment négatif, j'ai recommencé l'expérience en remplaçant le tube intérieur par un autre tube de même calibre, mais entièrement ouvert à la partie inférieure; enfin, j'ai pris soin de rapprocher les deux

électrodes à la distance de 4 millimètres : dans ces conditions la réaction a lieu, et l'on recueille au pôle positif un gaz qui a la composition suivante :

$$C^2O^4 = 27,5$$
$$O^2 = 34,2$$
$$H^2 = 35,7$$
$$Az = 2,6$$

Soupçonnant que la présence de l'hydrogène était due à ce qu'un départ exact des gaz n'avait pu s'effectuer, j'ai recommencé l'expérience en éloignant les électrodes de 12 millimètres. Dans ces conditions, l'hydrogène n'apparaît plus au pôle positif qu'au début, le dégagement s'accélère, et l'on ne recueille bientôt que de l'acide carbonique et de l'oxygène purs :

	1er gaz.	24 heures.	48 heures.
C^2O^4 =	33,3	75,5	83,5
O^2 =	37,8	23,5	15,6
H^2 =	26,5	»	»
Az =	2,4	1	0,9

Enfin, en éloignant encore davantage les électrodes, l'hydrogène disparaît complétement, même au début, et la combustion devient de plus en plus parfaite, comme le prouve le tableau suivant :

GAZ.	1er GAZ.	20h	24h	30h	34h
C^2O^4................	61,9	94,5	95,6	96,1	96,8
O^2.................	33,4	5	3,6	3,2	2,6
Az............	3,7	0,5	0,8	0,7	0,6

A partir de ce moment, bien que rien n'ait été changé dans la disposition de l'appareil, le rapport de l'acide carbonique à l'oxygène a présenté des perturbations assez singulières qu'on ne peut attribuer ni à des erreurs de dosage,

car l'analyse d'un tel mélange se fait avec une grande exactitude, ni à des changements d'intensité de courant, ceux-ci ne pouvant guère faire sentir leur action que sur la rapidité du dégagement gazeux. Peut-être faut-il rapporter ces irrégularités à des transports qui s'établissent au sein du liquide et qui viennent troubler la régularité des phénomènes électrolytiques. Quoi qu'il en soit, voici le résumé de ces nouvelles analyses :

GAZ.	40 à 46h	48h	52h	56 à 64h	64 à 70h	70h	72h
C^2O^4........	91,1	92,4	93,3	89,3	90,6	97,6	99,3
O^2..........	7,7	7,1	6	9,5	8,3	1,8	»
Az..........	1,2	0,5	0,7	1,2	1,1	0,6	0,7

Les perturbations que l'on observe dans ce tableau indiquent que la communication qui existe entre les deux compartiments est trop considérable pour arriver à des dosages exacts. Cependant il est d'une grande importance de pouvoir apprécier le transport d'acide qui peut avoir lieu près des pôles, car c'est le plus sûr moyen de définir l'origine de l'acide carbonique et celle de l'oxygène.

J'ai recommencé une autre série d'expériences en diminuant autant que possible la surface de communication des deux compartiments. Le courant ayant passé régulièrement pendant trois jours, trois prises ont été faites dans le voisinage des pôles. Voici les résultats obtenus :

10^{cc} ($S^2H^2O^8$) étant saturés par 200 div. de baryte,

1^{cc} de la sol. primitive a exigé 295 div.; acide libre, 0,400

Après 24 heures (1re prise) :

Pôle P..............	293,5 div.;	acide libre,	0,398
Pôle N..............	287 »	»	0,389

Après 48 heures (2e prise) :

Pôle P.............	292	div.;	acide libre,	0,396
Pôle N...........	272	»	»	0,378

Après 72 heures (3e prise) :

Pôle P............	290,5	»	»	0,394
Pôle N............	268,5	»	»	0,373

On déduit de là :

		Après 24 heures.	Après 48 heures.	Après 72 heures.
Pertes dans 1cc.	Au pôle P.	0,002	0,004	0,006
	Au pôle N.	0,011	0,022	0,027

Afin de serrer encore de plus près le phénomène que je voulais étudier, l'expérience a été reprise en diminuant le plus possible la communication entre les deux compartiments, en éloignant davantage les deux électrodes et en analysant la totalité du liquide contenu dans chaque compartiment. Cette fois, le résultat a été très-net : la perte d'acide a été nulle au pôle positif. Voici le résultat de cette nouvelle analyse :

Solution acide....	Pôle P...........	20cc
	Pôle N...........	20

0,289 ($S^2H^2O^8$) exigeant pour la saturation 220,5 div. de baryte,

10cc de la solution acide ont exigé......		690 div.
Après l'expérience.	10cc sol. P........	690
	10cc sol. N........	655

d'où

Perte d'acide.....	Compartiment N....	0,1107
	» P....	nulle.

J'ajoute enfin que, dans une autre série d'expériences exécutées avec un tube positif à très-petite ouverture, l'acide contenu dans le compartiment positif a même légèrement augmenté, comme dans le cas de l'électrolyse des acides minéraux.

Trois hypothèses peuvent être faites pour expliquer la formation de l'acide carbonique :

1° L'acide est seul électrolysé et la combustion a lieu aux dépens de l'oxygène qui répond à l'hydrogène basique mis en liberté par le courant,

$$2(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4;$$

2° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément,

$$2(C^2HO^3 + O) + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2;$$

3° L'acide n'est pas décomposé, mais ses éléments sont brûlés par l'oxygène de l'eau qui entre seule en réaction,

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2.$$

Soit α la quantité d'acide électrolysé. Dans la première hypothèse, la perte au pôle négatif est égale à

$$\frac{\alpha}{2};$$

elle est nulle au pôle positif. Dans le deuxième cas, la perte à chaque pôle est égale à

$$\frac{\alpha}{2}.$$

Enfin, dans la troisième hypothèse, la perte doit être nulle au pôle négatif et tout l'acide électrolysé doit être enlevé au pôle positif.

L'expérience démontre que la réaction s'effectue dans le sens de la première hypothèse, et que, conformément à ce qui a lieu en chimie minérale, l'eau ne joue d'autre rôle ici que celui de dissolvant.

Il ne peut rester aucun doute sur l'électrolyse directe de l'acide formique : elle est analogue à celle des formiates, et doit s'exprimer par les deux équations suivantes :

1° Action fondamentale du courant :

$$2(C^2H^2O^4) = 2(C^2HO^3 + O) + H^2;$$

2° Action secondaire (oxydation) :

$$2(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

On remarquera enfin que dans l'électrolyse de l'acide formique, pas plus que dans celle des formiates, il ne se produit, dans aucun cas, d'oxyde de carbone, fait d'autant plus remarquable que ce gaz apparaît dans l'électrolyse de presque tous les sels organiques : acétates, succinates, tartrates, malates, etc.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE BENZOÏQUE.

I. — *Solution neutre.*

Les benzoates donnent des résultats très-nets à l'électrolyse, ce qui permet ici de mettre facilement en évidence l'action fondamentale du courant ; circonstance qui s'explique du reste, et par la grande stabilité de l'acide benzoïque et par sa faible solubilité dans l'eau.

Lorsque l'on soumet à l'électrolyse une solution neutre et saturée de benzoate alcalin, la réaction s'effectue lentement, en raison sans doute de la faible conductibilité du liquide ; aussi faut-il favoriser le passage du courant en plaçant les deux électrodes à une faible distance l'un de l'autre. Cette précaution remplie, la décomposition s'effectue facilement et la solution devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif.

Bientôt l'électrode positif se recouvre d'une mince couche d'acide benzoïque ; cette couche augmente peu à peu et est à peine colorée par une trace d'impuretés ; dissoute dans l'eau bouillante, elle donne par le refroidissement de l'acide benzoïque pur.

Il ne se forme pas trace de phényle pendant toute la durée de l'expérience.

Il résulte de ce qui précède que le benzoate de potasse se comporte à la manière des sels minéraux et que sa décomposition par le courant a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^5KO^4 = (C^{14}H^5O^3 + O) + K.$$

S'il en est ainsi, on doit recueillir de l'oxygène au pôle positif. C'est en effet ce qui a lieu.

L'analyse exacte du gaz qui apparaît au pôle positif démontre que la réaction fondamentale est accompagnée de réactions secondaires, et qu'une petite quantité d'acide est brûlée par l'oxygène en donnant naissance, suivant les circonstances, à de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acétylène.

Voici l'analyse du gaz qui se dégage au début de l'expérience :

Vol. gaz	160	$C^2O^4 = 9$
Après la potasse............	151	
» acide pyrogall.......	13	$O^2 = 138$
Gaz (débarrassé de C^2O^4 et O^2).	23	$C^2O^2 = 15$
Chlorure acide	8	

d'où l'on déduit :

$$C^2O^4 = 6,5$$
$$O^2 = 86,2$$
$$C^2O^2 = 4,8$$
$$Az = 2,5$$

Ce gaz, privé d'oxygène, a été sans action sur le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui indique qu'il ne contient pas d'acétylène en quantité sensible.

La composition du gaz varie graduellement à mesure que l'on continue l'expérience, quoique dans des limites peu étendues, le fait principal étant la disparition de l'oxyde de carbone vers la fin de l'électrolyse. Voici, pour abréger, le tableau des analyses :

GAZ.	APRÈS 48^h	3 JOURS.	4 JOURS.
C^2O^4..............	16	12,7	11,8
O^2..............	80	85,4	87,3
C^2O^2..............	3,1	1,2	»
Az..............	0,9	0,7	0,9

II. — *Benzoate et Alcali.*

$$4 C^{14}H^{5}KO^{4} + KHO^{2}.$$

L'électrolyse s'effectue facilement; cependant le dégagement gazeux au pôle positif se fait assez lentement, ce qui s'explique eu égard à la nature de la dissolution.

Vol. gaz....	109	$C^2O^4 =$ »
Après la potasse..........	»	
» acide pyrogall....	9	$O^2 = 100$
Gaz (moins l'oxygène).....	89	$C^2O^2 = 67$
Chlorure acide...........	32	

d'où l'on déduit :

$$O^2 = 91,8$$
$$C^2O^2 = 6,1$$
$$Az = 2,1$$

Le chlorure de cuivre ammoniacal indique ici la présence de l'acétylène (1). J'ai observé que ce gaz se forme surtout lorsque la solution n'est pas très-alcaline et que la décomposition s'effectue avec rapidité; sans doute que, dans ces conditions, la combustion de l'acide benzoïque par l'oxygène reste incomplète et a lieu d'après une équation analogue à la suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 5O^{2} = C^{4}H^{2} + 3C^{2}O^{2} + 2C^{2}O^{4}.$$

Après quarante-huit heures, l'acide benzoïque commence à se déposer sur l'électrode positif, et le gaz qui se dégage dès lors renferme de l'acide carbonique :

$$C^2O^4 = 12,5$$
$$O^2 = 82,5$$
$$C^2O^2 = 4,3$$
$$Az = 0,7$$

(1) M. le professeur Berthelot, soupçonnant dans ce gaz la présence de l'acétylène, a confirmé cette prévision sur un échantillon que je lui ai remis.

On remarquera que l'acide carbonique se forme dès le début de la réaction, et que, s'il ne se montre pas tout d'abord, c'est qu'il est retenu par l'alcali libre. Il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner la solution positive après quelque temps d'action : elle fait une vive effervescence avec les acides, tandis que le liquide négatif n'accuse que des traces d'acide carbonique.

III. — *Solution très-alcaline.*

$$C^{14}H^5KO'' + 2KHO^2.$$

Ce mélange, en solution très-concentrée (eau 3, sel 1), est attaqué par le courant avec une grande énergie. La solution reste incolore, même après quarante-huit heures d'action. Voici l'analyse du gaz après vingt-quatre heures :

Vol. gaz....................	190	$C^2O^4 = 10$
Après la potasse.............	180	
» acide pyrogall.......	11	$O^2 = 169$
Gaz (débarrassé de C^2O^4 et O^2).	45	
Par le brome................	45	$C^2O^2 = 33$
Chlorure acide............	12	

On a donc :

$$C^2O^4 = 5,2$$
$$O^2 = 88,9$$
$$C^2O^2 = 4,3$$
$$Az = 1,6$$

Débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, il n'a donné aucune réaction avec le chlorure ammoniacal, ce qui indique que l'acétylène ne s'y rencontre pas en quantité appréciable.

Rapprochant tous les faits qui précèdent, on doit admettre que, dans une solution très-alcaline, l'acide benzoïque mis en liberté par le courant reproduit du benzoate avec l'alcali libre, tandis que, d'autre part, une certaine quantité de cet acide régénéré est détruite par l'oxygène

provenant soit de la décomposition du sel, soit de l'électrolyse de l'eau alcaline :

$$C^{14}H^6O^4 + O^{4m+2n+2} = m\,C^2O^4 + n\,C^2O^2 + 3\,H^2O^2 \text{ (1)}.$$

D'après les idées généralement admises jusqu'ici, le benzoate de potasse devrait donner du phényle sous l'influence du courant : il ne se forme pas trace de ce produit pendant toute la durée de l'expérience.

Dans l'espoir d'obtenir ce carbure, j'ai fait des recherches multipliées, mais sans succès.

C'est ainsi que j'ai opéré sur du benzoate de chaux, sel assez soluble dans l'eau et qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. Soumis à l'action du courant en solution concentrée, il donne lieu à un dégagement rapide de gaz, et la décomposition marche même mieux qu'avec le benzoate de potasse; la solution, qui devient rapidement acide au pôle positif, a été maintenue neutre au moyen d'un lait de chaux. Il ne se forme pas de phényle. L'expérience, abandonnée à elle-même, donne de l'acide benzoïque pur au pôle positif.

Les résultats restent les mêmes quand on opère la décomposition à l'aide de 8 ou même 12 éléments de pile, en se servant de solutions à différents degrés de concentration et d'une alcalinité variable.

Un fait singulier et qui mérite d'être noté, c'est que, si l'on opère la décomposition à l'aide d'un vase poreux dans lequel plonge le pôle positif, il y a endosmose du pôle positif au pôle négatif pour le sel de chaux, tandis que le contraire a lieu pour le benzoate de potasse.

J'ajoute, pour terminer ce qui a trait à l'électrolyse des benzoates, qu'il se dégage souvent une odeur d'essence d'amandes amères, manifeste surtout près de l'électrode positif; mais je n'ai pu, dans aucun cas, isoler ce principe

---

(1) $m + n = 7$.

et en constater l'existence d'une manière certaine. La recherche de la benzine, par le procédé si sensible de M. Berthelot, ne m'a donné qu'un résultat négatif. Enfin, pour ne rien omettre, il se développe quelquefois au pôle positif une coloration brune, due sans doute à des traces d'impuretés, ayant opéré tantôt avec de l'acide benzoïque retiré du benjoin, tantôt avec l'acide du commerce soumis à une purification préalable.

En résumé, dans l'électrolyse des benzoates, il se forme comme produit principal de l'acide benzoïque, et il se dégage au pôle positif un mélange gazeux contenant de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et parfois de l'acétylène : le premier gaz, toujours prépondérant, provient de la décomposition du sel; les deux autres sont le résultat de réactions secondaires.

IV. — *Acide benzoïque libre.*

Une solution d'acide benzoïque faite à froid ne s'électrolyse pas dans les conditions ordinaires; pour obtenir une action sensible, il faut rapprocher les électrodes à une très-faible distance. Même dans ces conditions, je n'ai obtenu que 5 centimètres cubes de gaz au pôle positif en vingt-quatre heures. Ce gaz est de l'oxygène pur.

L'expérience ayant été continuée pendant quatre jours, alors qu'il s'était dégagé 20 centimètres cubes de gaz environ, les liquides de chaque compartiment ont été soumis à l'analyse. Voici les résultats obtenus :

Solution acide...	Pôle P.....	$20^{cc},4$
	Pôle N.....	$20^{cc},4$

0,289 (SO^3HO) étant saturé par.......	220,5 div. de baryte		
20^{cc} de la solution acide.	15,5	»	acide libre, 0,050
10^{cc} liq. P..........	9,»	»	» 0,029
10^{cc} liq. N..........	6,5	»	» 0,021

On peut conclure de là que l'électrolyse de l'acide ben-

zoïque a lieu exactement de la même manière que celle de l'acide sulfurique. Elle répond à l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^4 = (C^{14}H^5O^3 + O) + H.$$

Les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide ordinaire : ainsi s'explique l'accumulation de l'acide au pôle positif.

On peut démontrer d'une façon très-simple qu'il y a concentration d'acide au pôle positif. Il suffit de recommencer l'expérience et de la continuer pendant un temps suffisant ; à partir du cinquième jour, il s'est déposé de belles aiguilles d'acide benzoïque sur l'électrode positif. Voici du reste comment l'acide s'est trouvé réparti :

10^{cc}	Sol. primitive..	7,75	div. de baryte;	acide libre,	0,025
	Sol. N........	4,4	»	»	0,014
	Sol. P........	9,8	»	»	0,032

On retrouve donc moins d'acide à la fin de l'expérience qu'au début. La faible différence répond à la petite quantité d'acide benzoïque qui a cristallisé sur la lame de platine. Au surplus, on remarquera que le liquide positif répond à une solution saturée (1).

ACIDES BIBASIQUES.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE OXALIQUE.

I. — *Oxalate de potasse neutre.*

Solution primitive.	Pôle P............	30^{cc}
	Pôle N............	30

2^{cc} donnent : $SO^3KO = 0{,}608$, $C^4K^2O^8 = 0{,}580$.

L'oxalate neutre de potasse en solution concentrée s'électrolyse avec facilité et donne des résultats d'une grande netteté : on recueille au pôle positif de l'acide carbonique

(1) L'expérience a été faite à la température de 12 degrés.

et au pôle négatif de l'hydrogène. Après deux heures, il s'est dégagé 20^{cc},5 d'un gaz ayant la composition suivante :

$$C^2O^4 = 99,03$$
$$Air = 0,97$$

Le dégagement gazeux s'accélère peu à peu, et après vingt-quatre heures on n'obtient encore au pôle positif que de l'acide carbonique pur :

	Après 6 heures.	Après 24 heures.
C^2O^4 =	99,6	99,6
Air =	0,4	0,4

Deux prises ont été faites, l'une après six heures, l'autre après vingt-quatre heures. Voici le détail des expériences :

Première prise. — *Après 6 heures d'action.*

Liquide positif (1) (acidité sensiblement nulle) :

2^{cc} donnent : $SO^3KO = 0,580$, $C^4K^2O^8 = 0,553$.

Liquide négatif (très-alcalin) :

10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) occupant..	465 div.
2^{cc} liquide N ont exigé...........	32 div.

---

(1) On remarquera que la perte a surtout lieu auprès des pôles. En effet, si cette perte était uniforme, on aurait pour chaque compartiment :

Perte { Sol. P... $0,027 \times 15 = 0,405$
 » N... $0,012 \times 15 = 0,180$

Perte totale................ 0,585

Ceci répond à

$$2C^2O^4 = 0,309.$$

Or il s'est dégagé, pendant les six premières heures, 80 centimètres cubes d'acide carbonique qui pèsent

$$1,52 + 0,001\,29 \times 80 = 0,156,$$

quantité qui n'est égale qu'à la moitié de celle trouvée plus haut. D'où il suit que la perte n'a pas lieu uniformément dans toute la masse, mais qu'elle se manifeste surtout auprès des pôles quand on opère à l'aide de l'appareil électrolytique que j'ai décrit. Toute la portion de la solution qui sépare les deux électrodes n'est pas altérée, ce qui s'accorde avec la théorie de Grotthuss, cette portion formant environ la moitié du liquide.

D'où

Alcali libre : 0,0 228, $SO^3KO = 0,035$; oxalate, 0,033.
2^{cc} liquide N donnent : $SO^3KO = 0,630$; » 0,601.

Il résulte de ces analyses que les pertes de sel sont très-inégales, et que c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande :

Perte de sel dans 2^{cc}. { Au pôle P. $0,580 - 0,553 = 0,027$;
Au pôle N. $0,580 - (0,601 - 0,033) = 0,012$.

La solution au pôle positif était très-légèrement acide; mais cette acidité était insignifiante, car deux ou trois gouttes d'une solution très-étendue de baryte ont suffi pour amener la neutralité.

Les résultats qui précèdent, loin de nous inviter à construire une théorie nouvelle, trouvent une interprétation très-nette dans la théorie générale que j'ai exposée et viennent justifier cette dernière, ou mieux, l'établir d'une façon indubitable.

En effet, on remarquera que dans l'électrolyse du sel neutre, telle qu'elle a lieu au début de l'expérience, il ne se dégage pas d'oxygène, mais bien de l'acide carbonique pur au pôle positif; donc l'oxygène mis en liberté par suite de la décomposition du sel brûle complétement les éléments de l'acide anhydre, et fournit de l'acide carbonique comme produit ultime de la réaction :

$$C^4K^2O^8 = (C^4O^6 + O^2) + K^2.$$
$$C^4O^6 + O^2 = 2\,C^2O^4.$$

Ces deux équations expliquent d'un façon satisfaisante 1° pourquoi l'acidité est nulle au pôle positif, la combustion étant complète et l'eau ne servant que de dissolvant au sel; 2° pourquoi le liquide négatif devient alcalin, le potassium réagissant sur l'eau à la manière ordinaire en dégageant de l'hydrogène.

En continuant l'expérience, on obtient des résultats analogues aux précédents. Seulement les pertes sont plus considérables.

Deuxième prise. — *Après 26 heures.*

Liquide positif (acidité sensiblement nulle) :

2^{cc} donnent : $SO^3KO = 0,448$, $C^4K^2O^8 = 0,427$.

Liquide négatif :

10^{cc} ($SO^3HO = 0,289$) occupant..	338 div.
2^{cc} liquide N ont exigé..........	50 div.

D'où

Alcali libre........	0,049,	$C^4K^2O^8 = 0,072$.
2^{cc} donnent : $SO^3KO =$	0,708,	» 0,675.

Ici, le sulfate de potasse obtenu aux deux pôles est égal à.. 1,156
et non, comme cela devrait être, à.............. 1,215

Cette différence s'explique par ce fait qu'après vingt-six heures, il s'était déposé sur l'électrode négatif un certain nombre de cristaux bien définis. L'analyse démontre que ces cristaux sont uniquement constitués par de l'oxalate de potasse :

Cristaux desséchés à 100 degrés....	1,116
Après calcination................	0,920
La théorie indique..............	0,927

Quoi qu'il en soit, malgré cette circonstance qui tend à augmenter la perte du pôle négatif, on voit que c'est encore le pôle positif qui éprouve la perte la plus considérable.

Lorsque l'on continue à faire passer le courant, un nouveau gaz ne tarde pas à apparaître au pôle positif, ainsi qu'on peut le voir d'après le tableau suivant :

GAZ.	APRÈS 48h	54h	72h
C^2O^4	82,3	73	61,4
O^2	17	26,6	38,2
Az	0,7	0,4	0,4

D'où vient cet oxygène? Rien de plus facile que de répondre à cette question, eu égard aux circonstances qui accompagnent l'électrolyse. En effet, après trois jours, *la solution était encore neutre au pôle positif* : ceci indique que l'oxygène provient de la décomposition de l'eau devenue alcaline au pôle négatif et non de celle du sel, l'eau alcaline et le sel se décomposant parallèlement dès que la solution neutre a été suffisamment altérée par l'action du courant.

A la fin de l'expérience (soixante-douze heures), la quantité de sel qui se trouvait près du pôle positif avait considérablement diminué,

2cc solution P donnant $SO^3KO = 0,137$, $C^4K^2O^8 = 0,130$.

Or, il y avait primitivement à ce pôle 0,580 d'oxalate; d'où il suit que les $\frac{4}{5}$ du sel ont disparu au pôle positif après trois jours d'action.

II. — *Oxalate et alcali.*

$(C^4K^2O^8 + KHO^2)$

Solution primitive... { Pôle P.... 24,5 ; Pôle N.... 24,5 }

1cc donne : $SO^3KO = 0,228$, $C^4K^2O^8 = 0,217$.
10cc ($SO^3HO = 0,289$) occupant.... 247 div.
1cc solution primitive a exigé...... 33,5 div.

D'où

Alcali libre.................. 0,055 52

1 centimètre cube de la solution renferme donc :

$$C^4K^2O^8 = 0,217 - 0,082 = 0,135.$$

L'électrolyse s'effectue aisément. Cependant le gaz ne se dégage d'abord au pôle positif qu'avec une grande lenteur; il ne renferme que de l'oxygène. Ce dégagement augmente brusquement d'intensité après deux heures d'action : l'acide carbonique apparaît alors, tandis que l'oxygène diminue peu à peu, disparaît complétement, puis se montre de nouveau, comme l'indique le tableau suivant :

GAZ.	1er GAZ.	2h	2h 30m	4h	8h	22h	30h
O^2.	98,5	20,6	"	"	21,4	45	56,8
C^2O^4. . . .	"	78,4	99,4	99,4	78	54,5	42,6
Az (air).	1,5	1	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6

L'expérience ayant été arrêtée après trente heures, le liquide positif était rigoureusement neutre et ne renfermait plus que des traces d'oxalate de potasse; par contre, le liquide négatif était fortement alcalin, mais il ne contenait plus que 0,24 de sel existant au début de l'expérience.

Tous ces résultats peuvent être interprétés ainsi qu'il suit : lorsque le circuit est fermé, la chaîne électrolytique s'établit à travers l'eau alcaline et le sel, mais l'acide carbonique formé est retenu par l'alcali libre; on ne doit donc recueillir, comme l'indique l'expérience, que de l'oxygène au pôle positif; dès que l'excès d'alcali a disparu au pôle positif, l'acide carbonique tirant en partie son origine du carbonate qui a pris naissance au début doit se dégager; et puisque l'oxygène disparaît complétement à un moment donné, il faut en conclure que les éléments de l'acide oxalique sont complétement brûlés, et par l'oxygène de l'oxalate, et par l'oxygène de l'eau alcaline. Enfin, l'oxygène apparaîtra de nouveau dès que la solution saline sera suffisamment appauvrie. On a donc :

1° Action fondamentale :

$$C^4K^2O^8 = (C^4O^6 + O^2) + K^2;$$

2° Combustion normale :

$$C^4O^6 + O^2 = 2\,C^2O^4;$$

3° Oxydation secondaire :

$$C^4H^2O^8 + O^2 = 2\,C^2O^4 + H^2O^2.$$

III. — *Acide oxalique libre.*

Solution concentrée..	Pôle P.......	25,5
	Pôle N.......	25,5

10^{cc} ($SO^3HO = 0{,}289$) étant saturés par..	437 div.
2^{cc} solution primitive ont exigé.........	240 div.
Acide libre dans 2^{cc}................	0,1457.

L'électrolyse de cette solution s'effectue avec une si grande facilité, qu'en quelques minutes on obtient une quantité de gaz suffisante pour en faire l'analyse, circonstance qui m'a permis d'employer l'appareil ordinaire, c'est-à-dire un compartiment positif formé d'un tube ayant une ouverture de 3 à 4 millimètres de diamètre à sa partie inférieure.

L'expérience a duré trois jours; pendant tout ce temps, il s'est dégagé de l'acide carbonique pur au pôle positif.

GAZ.	1er GAZ.	1^h	15^h	48^h	56^h	72^h
C^2O^4......	98,5	99,6	99,6	99,7	99,6	99,6
Air.......	1,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4

La décomposition de l'acide oxalique s'effectue donc comme celle des oxalates :

$$C^4H^2O^8 = 2\,C^2O^4 + H^2.$$

Après soixante-quatre heures deux prises ont été faites, l'une près du pôle positif, l'autre près du pôle négatif. Les deux pôles ont éprouvé des prises inégales et, comme dans le cas des oxalates, c'est le pôle positif qui a éprouvé la perte la plus considérable, ainsi que le prouvent les dosages ci-après :

2^{cc} liquide P ont exigé.......	27	div. de baryte.
Acide libre.............	0,0164	
2^{cc} liquide N ont exigé......	176	div.
Acide libre.............	0,1068	

Perte de sel.	Au pôle P..	0,1457 — 0,0164 = 0,1293
	Au pôle N..	0,1457 — 0,1068 = 0,0389

Ainsi, comme pour les oxalates, l'acide qui disparaît est fourni par les deux pôles, mais en quantités très-inégales.

Ce résultat ne paraît pas s'accorder avec les idées généralement admises sur la décomposition électrolytique. Dans le cas d'un sel minéral et maintenu neutre au pôle positif, on admet que le sel disparaît surtout à ce pôle parce que dans le compartiment négatif le courant agit à la fois et sur l'eau alcaline et sur le sel, de telle manière que ce dernier est en quelque sorte préservé de la décomposition par l'alcali. Or dans le cas de l'acide oxalique libre une semblable raison ne peut être invoquée.

Afin de contrôter l'inégalité des pertes mise ainsi en évidence, l'expérience a été continuée, et après trois jours d'action, alors qu'il ne s'était dégagé que de l'acide carbonique au pôle positif, les liquides positif et négatif ont été isolés, puis soumis à l'analyse.

2^{cc} liquide P ont exigé............	25	div.
Acide libre dans 2^{cc}...........	0,0152	
2^{cc} liquide N ont exigé............	144	div.
Acide libre dans 2^{cc}...........	0,0874	

On a donc :

Perte d'acide. { Compartim. P. 0,1457 — 0,0152 = 0,1305
Compartim. N. 0,1457 — 0,0874 = 0,0583 (1)

Conclusion : le courant agit sur l'acide oxalique de la même manière que sur les oxalates, et cette dernière action doit s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^4M^2O^8 = \overbrace{2\,C^2O^4}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{M^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

I. — *Succinate neutre de soude.*

Sel		50
Eau		100
Solution..	Pôle P.	25,2 cc
	Pôle N.	25,2

2^{cc} donnent $SO^3NaO = 0,358$; $C^8H^4Na^2O^8 = 0,409$.

Dès que le circuit est fermé, la réaction commence, et l'effet principal consiste dans la séparation de l'acide et de l'alcali, car la solution devient acide au pôle positif, où l'on recueille un gaz formé en grande partie d'oxygène. Au début, ce gaz a donné à l'analyse les résultats suivants :

Div. gaz	224	$C^2O^2 =$ 31
Après la potasse..	193	
» acide pyrog..	18	$O^2 =$ 175
» brome	18	$C^4H^4 =$ »
» chlorure acide..	6	$C^2O^2 =$ 12

On a donc

$$C^2O^4 = 13,8$$
$$O^2 = 78,1$$
$$C^2O^2 = 5,4$$
$$Az. = 2,8$$

(1) Dans une autre série d'expériences, l'acide avait presque complètement disparu au pôle positif, car une seule goutte de baryte a été suffisante pour amener la neutralité. A ce moment, il y avait encore dans 1 centimètre cube de solution 0,016 de sel au pôle négatif.

L'expérience ayant été arrêtée après vingt-quatre heures, deux prises ont été faites, l'une au pôle positif, l'autre au pôle négatif. Voici le détail des dosages.

Liquide positif (acide) :

2^{cc} donnent $SO^3NaO = 0,308$; $C^8H^4Na^2O^8 = 0,351$.

2^{cc} sont saturés par 87 div. de baryte.

$$\text{Acide libre dans } 2^{cc}.. \quad \frac{118 \times 0,289 \times 87}{98 \times 510} = 0,059.$$

Liquide négatif (alcalin) :

2^{cc} donnent $SO^3NaO = 0,408$, $C^8H^4Na^2O^8 = 0,466$.

0,289 (SO^3HO) occupent.. 353, 5 div.

2^{cc} liq. N. ont exigé...... 46 »

$$\text{Alcali libre dans } 2^{cc}.. \quad \frac{40 \times 0,289 \times 46}{49 \times 353,5} = 0,030,$$

ce qui répond à

$$SO^3NaO = 0,053, \quad C^8H^4Na^2O^8 = 0,061.$$

On conclut de là :

$$\text{Perte de sel dans } 2^{cc}. \begin{cases} \text{Au pôle P..} & 0,408 - 0,351 = 0,047 \\ \text{Au pôle N..} & 0,408 - (0,466 - 0,061) = 0,003 \end{cases}$$

Ainsi, le sel décomposé est presque exclusivement fourni par le pôle positif, l'alcali libre ayant sans doute préservé le sel de toute décomposition au pôle négatif.

Ces déterminations numériques ne peuvent laisser aucun doute sur la manière dont se comporte le courant lorsqu'il agit sur une solution neutre de succinate de soude; il sépare l'élément basique qui va au pôle négatif, tandis que le reste du sel va au pôle positif,

$$C^8H^4Na^2O^8 = (C^8H^4O^6 + O^2) + Na^2.$$

Le sodium se comporte à la manière ordinaire et donne lieu à un dégagement d'hydrogène en réagissant sur l'eau; les éléments de l'acide anhydre et l'oxygène éprouvent de leur côté deux séries de réactions :

1° Les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein du liquide l'acide ordinaire,

$$C^8H^4O^6 + H^2O^2 = C^8H^6O^8;$$

2° Une petite partie de l'acide à l'état naissant est attaquée par l'oxygène et donne de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau, d'après une équation analogue à la suivante :

$$C^8H^6O^8 + 6O^2 = C^2O^2 + 3C^2O^4 + 3H^2O^2.$$

L'oxygène tire son origine de deux sources : de celui qui est mis en liberté par la décomposition du sel et de celui qui est fourni par l'eau alcaline. Cette dernière action, que l'on peut mettre directement en évidence, ainsi que je l'ai fait voir, rend compte de la préservation du sel au pôle négatif, la chaîne électrolytique s'établissant entre l'eau alcaline et la dissolution saline. Une autre vérification serait celle-ci : démontrer par expérience que la conductibilité de la solution acide est plus faible que celle de la solution alcaline.

II. — *Succinate de soude et alcali.*

1° $C^8H^4Na^2O^8 + NaHO^2$.

Le dégagement gazeux n'a lieu que lentement au pôle positif, bien que le dégagement d'hydrogène soit très-vif au pôle négatif. L'expérience n'a pas duré moins de sept jours, et pendant tout ce temps il ne s'est pas produit d'éthylène au pôle positif. On ne recueille que de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, l'acide carbonique étant retenu par l'alcali libre. Voici, comme exemple, l'analyse du gaz après quarante-huit heures.

Vol. gaz............	288	$O^2 = 238$.
Après la potasse......	»	
» acide pyrog....	55	
» brome........	»	$C^2O^2 = 51$.
» chlorure acide..	4	

Je donne, pour abréger, le tableau qui résume toutes ces analyses :

GAZ.	1 à 18h	24h	48h	60h	3j	4j	5j	6j	7j
O^2........	86,5	86,9	80,9	80	83,7	85,8	90,2	95	86,4
C^2O^2.....	10,8	11,2	17,7	18,1	15,7	13,4	9,2	3,8	2,8
Az.	2,7	1,9	1,4	1,9	0,6	0,8	0,6	1,2	0,8

2° $2\,C^8H^4Na^2O^8 + NaHO^2$.

Le gaz obtenu dans l'expérience précédente ne renferme pas d'acide carbonique, et cependant cet acide prend naissance. Pour mettre ce fait hors de doute, il suffisait d'électrolyser une solution moins alcaline et de même concentration. Dans ce cas, il ne s'est dégagé tout d'abord que de l'oxygène accompagné d'oxyde de carbone; mais, après vingt-quatre heures, l'acide carbonique s'est montré dans le mélange gazeux. Ceci explique pourquoi le gaz n'apparaît qu'avec lenteur au pôle positif, car, pendant les quatre premières heures, je n'ai obtenu que 20 centimètres cubes de gaz ayant la composition suivante :

$C^2O^4 =$ »
$O^2 = 95,3$
Résidu $= 4,7$

Le résidu 4,7 ($0^{cc},47$) était trop faible pour être analysé; il a brûlé avec une belle flamme bleue, ce qui indique la présence de l'oxyde de carbone. Au surplus, dans les analyses suivantes, ce gaz a pu être dosé directement :

	De 4 heures à 24 heures.	De 24 heures à 48 heures.
$C^2O^4 =$	»	32,6
$O^2 =$	93,4	63,2
$C^2O^2 =$	5,5	3,2
Az. =	1,1	1

3° $4C^8N^2H^4O^8 + NaHO^2$.

Eau....................	50
Sel....................	50
Alcali..................	3,1

Lorsque l'on soumet à l'action du courant une solution modérément alcaline et très-concentrée de succinate de soude, faite, par exemple, dans les proportions ci-dessus, les résultats que l'on obtient sont bien différents de ceux qui précèdent : c'est alors que l'on observe la réaction indiquée par M. Kekulé, car l'éthylène se montre au pôle positif dès le début de l'expérience. Voici l'analyse du gaz recueilli après quatre heures d'action :

Vol. gaz..........	250	$C^2O^4 = 132$
Après la potasse...	118	
» acide pyrog..	60	$O^2 = 58$
» brome......	6,5	$C^4H^4 = 53,5$

Le résidu 6,5 a brûlé avec une flamme bleuâtre et qui indique la présence de l'oxyde de carbone. On a, du reste :

Gaz (débarrassé de C^2O^4, O^2 et C^4H^4)..	40,5	$C^2O^2 = 15,5$.
Chlorure acide.....................	25	

On a donc, pour la composition générale du gaz :

$$C^2O^4 = 52,8$$
$$O^2 = 23,2$$
$$C^4H^4 = 21,4$$
$$C^2O^2 = 1$$
$$Az. = 1,6$$

La quantité d'oxyde de carbone est ici assez faible, et elle paraît diminuer encore, car le gaz n'en renferme plus que des traces après vingt heures. Voici l'analyse du gaz après vingt-quatre heures :

Vol. gaz..........	257	$C^2O^4 = 152,5$.
Après la potasse....	104,5	
» acide pyrog...	52	$O^2 = 52$.
» brome.......	1,5	$C^4H^4 = 51$.

$$C^2O^4 = 59,4$$
$$O^2 = 20,2$$
$$C^4H^4 = 19,8$$
$$Az = 0,6$$

La réaction du brome indique bien la présence d'un carbure éthylénique, mais elle n'exclut pas celle d'un carbure acétylénique; or j'ai reconnu que, constamment, le gaz positif renferme de l'acétylène. Pour le démontrer, il faut absorber l'acide carbonique et l'oxygène, puis ajouter au résidu gazeux une ou deux gouttes de chlorure cuivreux ammoniacal : on obtient immédiatement un précipité rouge abondant qui ne peut laisser aucun doute sur la présence de l'acétylène.

On se rendra compte de la formation de ce composé en admettant que l'action fondamentale du courant étant produite, l'oxygène mis en liberté brûle graduellement les éléments de l'acide anhydre :

$$C^8H^4O^6 + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4,$$
$$C^8H^4O^6 + 2O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2 + H^2O^2.$$

Le brome met en évidence la présence de carbures incomplets, mais il ne donne pas d'autres indications sur leur composition. Il faut recourir, pour résoudre la question, à des analyses eudiométriques; celles-ci démontrent qu'il s'agit bien de l'éthylène, comme l'a fait voir du reste M. Kekulé, puisque ce savant a pu préparer jusqu'à 30 grammes de bromure en électrolysant du succinate de soude. Voici les détails de l'expérience sur le gaz obtenu entre quatre et vingt-quatre heures :

1° Vol. gaz...............	82	$C^2O^4 = 46$
Potasse......	36	
Pyrogallate....	20	$O^2 = 16$
2° Gaz (privé de C^2O^4).	72,5	$O^2 = 29,5$
Pyrogallate............	43	

3° Gaz (moins C^2O^4).. 59,5 } 148,5 } diminution... V = 66
Oxygène ajouté... 89
Après la combustion..... 82,5 } C^2O^4 formé... = 65
» potasse........ 17,5

Par l'acide pyrogallique tout est absorbé, sauf 1,5.

Ces données numériques démontrent que le gaz, privé d'acide carbonique et d'oxygène, est presque entièrement formé d'éthylène. En effet, soit

$$C^4H^4 = x, \quad C^4H^2 = y, \quad z = C^2O^2;$$

on a :

$$\left.\begin{aligned} x + y + z &= 33,8 \\ 4x + 3,5y + 1,5z &= 131 \\ 2x + 2y + z &= 65 \end{aligned}\right\} \text{ d'où } \left\{\begin{aligned} x &= 31,8 \\ y &= 0,4 \\ z &= 1,6 \end{aligned}\right.$$

Ceci donne, pour la composition générale du gaz dégagé entre quatre et vingt-quatre heures :

$$\begin{aligned} C^2O^4 &= 56,1 \\ O^2 &= 19,7 \\ C^4H^4 &= 22,8 \\ C^4H^2 &= 0,3 \\ C^2O^2 &= 1,1 \end{aligned}$$

Les analyses eudiométriques, malgré leur exactitude, ne peuvent néanmoins donner des rapports rigoureux lorsque l'un des gaz se trouve en très-petite quantité dans le mélange, comme dans le cas actuel, par la raison que les plus petites erreurs sur les volumes gazeux produisent de grandes différences dans les résultats définitifs. Dès lors, j'ai cherché à apprécier directement le volume de l'acétylène en opérant sur un gaz dépouillé d'acide carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone; j'ai reconnu que, même dans ces conditions, l'acétylène est en trop faible quantité pour être dosé avec une rigoureuse exactitude.

On remarquera que les analyses faites à l'aide des réactifs, telles que celles qui ont été effectuées plus haut, pas plus que l'analyse eudiométrique, ne peuvent nous déceler

la formation de l'éther méthylique annoncée par M. Kolbe. A la rigueur, il pourrait se produire un mélange d'éthylène, d'acétylène et d'éther méthylique. Les expériences de M. Kekulé, tout en établissant la production de l'éthylène, ne nous apprennent rien sur cette question. En s'appuyant sur la grande solubilité de cet éther dans l'eau, j'ai résolu le problème de la manière suivante.

Une certaine quantité de gaz ayant été recueillie sur le mercure, j'ai enlevé l'acide carbonique avec un morceau de potasse légèrement humectée; l'absorption étant terminée, j'ai introduit 1 volume d'eau égal à la moitié environ du résidu gazeux. Voici le résultat de l'expérience :

Vol. gaz.	241,5	$C^2O^4 = 47,5$
Potasse humide.	194	
Après l'action de l'eau.	190,5	

Si l'on observe, d'une part, que la petite absorption qui s'est produite doit être rapportée à la solubilité du résidu gazeux, et que, d'autre part, il est difficile d'enlever complétement l'acide carbonique par le procédé que j'ai employé, on arrivera à cette conclusion que l'éther méthylique n'existe pas dans le mélange gazeux.

L'oxydation normale de l'acide succinique, je veux dire la formation de l'éthylène, donne 2 volumes d'acide carbonique pour 1 volume de carbure; or on voit qu'après quelques heures d'action, la quantité d'acide carbonique est en excès, eu égard à cette équation. Cette anomalie apparente s'explique en observant qu'au début de l'expérience il ne se dégage pas d'acide carbonique, cet acide étant retenu par l'alcali libre. La solution se sature dès lors de carbonate alcalin qui se décompose ensuite pour son propre compte. Et la preuve qu'il en est ainsi, c'est qu'il se dépose au fond du compartiment positif du bicarbonate de soude. Au surplus, la combustion totale des éléments de l'acide succinique par l'oxygène, provenant soit de la

14.

décomposition du sel, soit de celle de l'eau alcaline, fournit encore de l'acide carbonique.

Quant à l'oxygène qui existe constamment dans le mélange gazeux, son origine est également multiple, puisqu'il provient et de l'électrolyse de l'acide organique et de celle de l'eau alcaline effectuée simultanément.

Conclusions. — Les succinates donnent au pôle positif, dans des conditions définies, un mélange complexe formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène, d'éthylène et d'acétylène. De plus, ils sont très-convenables pour mettre en relief la théorie générale de l'électrolyse des acides organiques, telle que je l'ai formulée, puisque l'on peut à volonté faire prédominer telle ou telle réaction : dans un sel neutre, l'action fondamentale du courant ; dans une solution très-alcaline, les oxydations secondaires ; dans une solution modérément alcaline et très-concentrée, l'oxydation normale de l'acide succinique.

III. — *Acide succinique libre.*

Sol. acide	Pôle P.	24,3
	Pôle N.	24,3

0,289 (SO^3HO) étant saturés par 220,5 div. de baryte

10^{cc} de la solution acide ont exigé. . . .	295 div.
Acide libre.	0,4655

L'électrolyse est difficile. Je n'ai obtenu au pôle positif en quatre jours que 45 centimètres cubes de gaz dont voici l'analyse :

Div. gaz.	233,2	$C^2O^4 =$ 5,2
Après l'action de la potasse. . . .	228	
Acide pyrogall.	7,8	$O^2 =$ 220,2
(Résidu 7,8 et azote).	65	$C^2O^2 =$ 514
Chlorure ammoniacal.	»	
Brome.	»	
Chl. acide.	59,6	

Ceci donne

$$C^2O^4 = 2,2$$
$$C^2O^2 = 2,3$$
$$O^2 = 94,4$$
$$Az = 1,1$$

Cette analyse exige quelques explications. Le résidu 7,8 ($0^{cc},78$) est trop faible pour être analysé directement. On y ajoute sept à huit fois son volume d'air et on absorbe l'oxygène par la potasse. On isole ensuite le mélange gazeux et on le traite par une ou deux gouttes seulement de chlorure cuivreux ammoniacal afin d'y déceler la présence de l'acétylène. Le brome n'ayant également produit aucune action, on ajoute au gaz la moitié au moins de son volume de chlorure acide pour rechercher l'oxyde de carbone.

L'expérience a été arrêtée après quatre jours, alors qu'il commençait à se déposer de fins cristaux d'acide succinique sur l'électrode positive. Ce fait à lui seul indique qu'il y a accumulation d'acide au pôle positif, déduction confirmée par les dosages suivants :

10^{cc} Sol. P ont exigé pour la saturation 310 div. de baryte.

Acide libre....	0,4892
Sol. N.	275 div.
Acide libre................	0,4339

Ainsi, il y a au pôle positif une quantité d'acide plus grande à la fin de l'expérience qu'au début; de plus, on voit qu'il y a eu une perte réelle d'acide égale à

$$0,9310 - 0,9221 = 0,0089.$$

Il ne s'est donc décomposé qu'une très-faible quantité d'acide, résultat qui s'accorde avec celui qui est fourni par les analyses gazeuses.

Les expériences qui précèdent ne peuvent laisser aucun doute sur la marche de l'électrolyse : elles démontrent que l'acide succinique se comporte sous l'influence du courant

de la même manière que les acides minéraux, la seule différence consistant dans la destruction d'une très-petite quantité d'acide sous l'influence de l'oxygène naissant.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE TARTRIQUE.

I. — *Tartrate neutre de potasse.*

Pour reconnaître l'action fondamentale du courant électrique sur l'acide tartrique, il convient d'opérer sur une dissolution concentrée et neutre de tartrate de potasse.

Cette solution a été analysée en la traitant par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant : l'acide organique est détruit, et il reste du sulfate de potasse. On peut arriver ainsi à un dosage exact si l'on opère avec précaution :

Solution	Pôle P.	$29^{cc},5$
	Pôle N.	$29^{cc},5$

1^{cc} donne. . . $SO^3KO = 0,5265$, $C^8H^4K^2O^{12} = 0,683$.

Dès que le courant passe, la réaction s'établit, et la solution devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif. Il se produit un dégagement de gaz médiocre aux deux pôles.

Le phénomène principal, celui qui y met dans tout son jour l'action fondamentale du courant, c'est la formation d'un précipité blanc qui se détache lentement, mais continuellement, du pôle positif et vient se réunir au fond du vase positif. Cette expérience est très-nette, et elle constitue l'une des électrolyses les plus instructives que l'on puisse faire. L'analyse démontre que le dépôt est entièrement constitué par de la crème de tartre. Il s'est déposé 1,605 de ce sel en vingt-quatre heures.

La solution positive reste sensiblement neutre pendant tout le cours de l'expérience; elle ne doit sa légère acidité qu'à la faible quantité de crème de tartre qu'elle tient en dissolution.

Afin d'étudier d'une façon approfondie toutes les circonstances de l'électrolyse, l'expérience a été arrêtée après vingt-quatre heures d'action. Voici le résultat des analyses faites sur les gaz et les liquides électrolytiques :

1° *Gaz.*

	De 1 heure à 20 heures.	De 20 heures à 24 heures.
C^2O^4 =	61,2	80,7
O^2 =	7,8	7,2
C^2O^2 =	26,3	11,6
Az =	2,7	0,5

2° *Liquides.*

Positif (acidité sensiblement nulle) :

2^{cc} donnent : $SO^3KO = 0{,}424$, $C^8H^4K^2O^{12} = 0{,}563$.

Négatif :

2^{cc} donnent : $SO^3KO = 0{,}580$, » 0,753.

0,289 (SO^3HO) occupant. . . . . 338 div.

2^{cc} liquide N ont exigé. . . . . . . 42 div.

Alcali libre dans 2^{cc} $\dfrac{56.2 \times 0{,}289 \times 42}{49 \times 338} = 0{,}041$. 0,083.

On déduit de là :

Perte de sel. { Au pôle P. $0{,}683 - 0{,}563 = 0{,}120$
Au pôle N. $0{,}683 - (0{,}753 - 0{,}083) = 0{,}013$.

Ainsi, la presque totalité du sel décomposé est fournie par le pôle positif. Nous retrouvons donc encore ici les phénomènes qui ont été signalés par MM. Mill, Daniell, Pouillet, etc.

II. — *Tartrate et alcali,*

$$4\,C^8H^4K^2O^{12} + KHO^2.$$

Lorsque l'on électrolyse, à l'aide de quatre éléments de Bunsen, une solution très-concentrée et alcaline de tartrate de potasse, faite dans les proportions ci-dessus, les résultats sont différents de ceux qui viennent d'être exposés, car il

se dégage au pôle positif un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'hydrure d'éthylène. Voici l'analyse du gaz recueilli après vingt-quatre heures :

1° Vol. gaz..................	222	$C^2O^4 = 182$		
Après l'action de la potasse.	40			
2° Gaz (débarrassé de C^2O^4)...	89	$O^2 = 33$		
Pyrogallate...............	66			
3° Gaz (débarrassé de C^2O^4)..	79		138,5	Absorp. 28,5
Oxygène ajouté....	59,5			
Après la combustion...........			110	C^2O^4 formé. 47
» potasse...............			63	

Par l'acide pyrogallique tout est absorbé, sauf 5 divisions.

En discutant les données qui précèdent, on voit que le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène ne peut contenir que de l'oxyde de carbone (x) et de l'hydrure d'éthylène (y).

$$x + y = 44,7$$

$$1,5x + 4,5y = 28,5 + 47 = 75,5,$$

d'où

$$\left.\begin{array}{l} x = 42,05 \\ y = \ \ 2,65 \end{array}\right\} = 44,7.$$

Ceci donne, pour la composition générale du gaz après vingt-quatre heures,

$$\begin{aligned} C^2O^4 &= 81,98 \\ C^2O^2 &= \ \ 9,60 \\ O^2 &= \ \ 6,68 \\ C^4H^6 &= \ \ 0,61 \\ Az &= \ \ 1,13 \end{aligned}$$

Les réactifs n'indiquent dans le gaz débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène ni la présence de l'éthylène, ni celle de l'acétylène (1).

(1) Un échantillon de ce gaz, privé d'oxygène et d'acide carbonique, a été examiné par M. Berthelot. Ce savant professeur, dont l'habileté est si

L'existence de l'hydrure d'éthylène dans le gaz obtenu étant un fait d'une importance capitale, j'ai multiplié mes expériences, et j'ai toujours obtenu le même résultat. Voici, comme second exemple, l'analyse du gaz recueilli après trois jours :

Vol. gaz	242	$C^2O^4 = 148$		
Après l'action de la potasse	94			
Gaz (débarrassé de C^2O^4)	112	$O^2 = 42,5$		
Pyrogallate	69,5			
Gaz (moins C^2O^4)	82	129	Absorption	29
Oxygène ajouté	47			
Après l'étincelle		100	Acide carb.	47
» potasse		53		

Par l'acide pyrogallique tout est absorbé, sauf 4 divisions.

En soumettant ces données au calcul, on reconnaît que le gaz ne renferme, après l'acide carbonique et l'oxygène, que de l'oxyde de carbone et de l'hydrure d'éthylène :

$$\left.\begin{array}{r} x + y = 45,17 \\ 1,5x + 4,5y = 76 \end{array}\right\} \begin{array}{l} x = 42,42 \\ y = 2,75 \end{array}$$

Vérification.

L'expérience donne pour l'oxygène absorbé :

$$32,83 + 47 - 49 = 30,83.$$

La théorie indique :

$$42,42 : 2 + 2,75 \times 3,5 = 30,83.$$

Ces analyses ne peuvent laisser aucun doute sur la présence de l'hydrure d'éthylène dans le mélange gazeux. Quelle est l'origine de ce gaz? Il est facile de répondre à cette question.

---

grande, n'a pu y déceler la présence de l'acétylène. Ce fait est important, car il indique que l'oxyde de carbone dans les phénomènes électrolytiques peut prendre naissance indépendamment de l'acétylène.

En effet, si l'on examine le liquide contenu dans le compartiment positif, on constate qu'il renferme une grande quantité d'acide acétique, ou mieux d'acétate de potasse ; à l'aide des procédés ordinaires et qu'il est inutile de décrire, j'ai retiré de ce liquide de l'acétate de baryte cristallisé, sel qui permet de mettre en évidence l'acide acétique d'une façon certaine.

D'après ces faits, on doit admettre que le courant met en liberté les éléments de l'acide tartrique, et que ceux-ci éprouvent de la part de l'oxygène une oxydation normale d'où résulte, comme produits secondaires, de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

Quant à la formation de l'hydrure d'éthylène, ainsi qu'à celle de l'oxyde de carbone, elle est due à des réactions secondaires dont on peut se rendre compte d'après les considérations suivantes :

1° L'acide acétique, à mesure qu'il prend naissance, se transforme en acétate de potasse, qui subit à son tour l'action du courant en donnant au pôle positif de l'acide carbonique et de l'hydrure d'éthylène, comme l'a observé M. Kolbe pour la première fois. Ainsi s'explique d'une manière très-simple la formation de ce gaz dans l'électrolyse des tartrates.

On remarquera que l'existence de l'hydrure d'éthylène au pôle positif prouve que le courant peut agir simultanément sur les différents corps qui entrent dans une même réaction, puisqu'il agit ici à la fois sur le tartrate, l'acétate et l'eau alcaline.

2° L'eau alcaline étant décomposée pour son propre compte en même temps que le tartrate alcalin, on conçoit que l'oxygène à l'état naissant puisse réagir sur l'acide tartrique, que le courant tend continuellement à mettre en liberté :

$$C^8H^6O^{12} + 2O^3 = 2C^2O^4 + 2C^2O^2 + 3H^2O^2,$$

réactions secondaires qui rendent compte et de la forma-

tion de l'oxyde de carbone et de la présence de l'oxygène libre au pôle positif.

Il résulte des faits qui précèdent que dans l'électrolyse des tartrates, on obtient :

Au pôle positif, le métal (potassium), qui décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène, conformément à ce qui a lieu dans l'électrolyse des sels minéraux alcalins;

Au pôle négatif, le reste des éléments du sel, c'est-à-dire les éléments de l'acide tartrique anhydre et l'oxygène qui répond à l'alcali, lesquels, réagissant l'un sur l'autre, donnent de l'acide carbonique et de l'acide acétique :

$$C^8H^4K^2O^{12} = (C^8H^4O^{10} + O^2) + K^2,$$
$$(C^8H^4O^{10} + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

La réaction qui se produit ici est comparable à la décomposition qu'éprouve l'acide tartrique sous l'influence de la potasse caustique, celle-ci, comme on sait, le déboublant en acide acétique et en acide oxalique :

$$C^8H^6O^{12} = C^4H^2O^8 + C^4H^4O^4.$$

Or l'acide oxalique renferme les éléments de l'acide carbonique, et on a vu que les oxalates donnent de l'acide carbonique pur au pôle positif.

En résumé, on voit que l'électrolyse des tartrates donne lieu aux trois phénomènes fondamentaux que j'ai formulés dans ma théorie générale, et qu'elle est très-propre à mettre en évidence l'action fondamentale du courant électrique, puisque cette action peut être nettement établie, malgré la complication des phénomènes qui peuvent prendre naissance au sein de la dissolution saline.

III. — *Acide tartrique libre.*

Une solution concentrée et faite à froid d'acide tartrique donne dès le début, au pôle positif, un gaz dans lequel domine l'acide carbonique :

Vol. gaz....................	158	$C^2O^4 = 141$
Après l'action de la potasse...	17	
» pyrogall.......	13,5	$O^2 = 3,5$
» chlorure acide..	2,5	$C^2O^2 = 11$

$$C^2O^4 = 89,2$$
$$C^2O^2 = 6,9$$
$$O^2 = 2,2$$
$$Az = 1,7$$

La nature du gaz ne change pas les jours suivants, seulement l'oxyde de carbone et l'oxygène augmentent peu à peu jusqu'au troisième jour :

	Après 48 heures.	Après 72 heures.
C^2O^4..............	82	72
C^2O^2	10,6	19,2
O^2....	6,6	8,1
Az..............	0,9	0,7

A partir de ce moment, le dégagement gazeux s'accélère notablement au pôle positif, et le gaz du pôle positif est surtout constitué par de l'acide carbonique :

Vol. gaz.................	228	$C^2O^4 = 217,5$
Après l'action de la potasse.	10,5	
» pyrogallate....	»	$C^2O^2 = 9,5$
» chlorure acide..	0,5	

La quantité d'oxyde diminue encore, et après le cinquième jour on recueille de l'acide carbonique sensiblement pur.

L'expérience ayant été arrêtée à ce moment, j'ai procédé à l'examen des liquides électrolytiques :

0,289 (SO^3HO) étant saturé par..	437	div. de baryte.
1^cc^ Sol. primitive a exigé....	495	»
1^cc^ Liq. P................	480	»
» N................	471	»

Ces dosages indiquent que les deux pôles ont perdu une certaine quantité d'acide, mais ils ne peuvent donner la

valeur exacte des pertes éprouvées près du pôle positif. En effet, sachant par expérience que l'acide acétique libre ne s'électrolyse qu'avec une extrême difficulté, j'ai pensé que si la réaction s'effectue ici dans le même sens qu'avec les tartrates, on doit trouver de l'acide acétique au pôle positif. Cette prévision a été confirmée par l'analyse : le compartiment positif renferme une quantité considérable d'acide acétique. Pour s'en convaincre, il suffit de saturer ce liquide par un lait de chaux, de filtrer, et par concentration on obtient de l'acétate de chaux.

En résumé, l'acide tartrique libre fournit à l'électrolyse les mêmes résultats que les tartrates alcalins, et sa décomposition doit s'exprimer par les deux équations suivantes :

$$C^8H^6O^{12} = (C^8H^4O^{10} + O^2) + H^2,$$
$$(C^8H^4O^{12} + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4 \quad (1).$$

ÉLECTROLYSE D'UN MÉLANGE DE DEUX SELS.

L'électrolyse d'un mélange de deux sels donne lieu à une question d'un grand intérêt : le courant agissant simultanément sur chaque sel, les produits de chaque réaction resteront-ils séparés, ou bien dans certains cas pourront-ils se combiner entre eux pour former des produits nouveaux ? Les quelques expériences que j'ai tentées dans cette direction ne m'ont donné que des résultats négatifs. Bien que cette question mérite une étude plus approfondie, il ne me paraît pas inutile de signaler les résultats que j'ai obtenus avec les acides formique, acétique et benzoïque.

I. — *Acide formique et acide acétique.*

La théorie atomique enseigne que si dans l'acide acé-

(1) Si comme dans les tartrates on n'obtient pas en même temps que l'acide carbonique de l'hydrure d'éthylène au pôle positif, cela tient à ce que l'acide acétique libre, comme on l'a vu, ne s'électrolyse que difficilement et ne fournit pas de carbure en quantité notable.

tique on remplace le radical méthyle par de l'hydrogène, on obtient de l'acide formique. S'il en est ainsi, cet hydrogène devra se composer comme le méthyle, c'est-à-dire se doubler et se dégager au pôle positif; l'expérience, comme on l'a vu, ne confirme pas cette prévision, car on ne recueille au pôle positif dans l'électrolyse des formiates que de l'acide carbonique.

J'ai cherché à modifier ce résultat en électrolysant une solution modérément alcaline d'acétate et de formiate, faite à équivalents égaux, en vue d'obtenir la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2O^2H' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 2C^2O^4 + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H' \end{matrix}\right\} + H^2.$$

Bien qu'opérant dans les conditions les plus favorables pour obtenir une oxydation normale des acides, je n'ai pas obtenu trace de gaz des marais au pôle positif dans cette circonstance.

Voici l'analyse du gaz après douze heures d'action :

1° Vol. gaz..................	71	$C^2O^4 = 58$
Après l'action de la potasse...	13	
2° Gaz (moins C^2O^4)...........	98	$O^2 = 81$
Après pyrogallate...........	17	
3° Gaz (moins C^2O^4)...........	128	Diminution, $V = 34$.
Après la combustion........	94	
» potasse...........	60	Acide carbonique, 34.

Par l'acide pyrogallique, le résidu est absorbé, sauf 0,8 div.

En discutant ces données, on reconnaît que le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène ne contient plus que de l'oxyde de carbone et de l'hydrure d'éthylène :

$$x = C^2O^2, \quad y = C^4H^6, \quad z = C^4H^4,$$

$$\left.\begin{matrix} x + y + z = 21,4 \\ 4x + 4,5y + 1,5z = 68 \\ 2x + 2y + z = 34 \end{matrix}\right\} \quad \text{d'où} \quad \left\{\begin{matrix} x = 8,80 \\ y = 8,80 \\ z = 3,80 \end{matrix}\right.$$

En faisant entrer le formène dans ces équations, on obtient pour ce gaz une valeur négative, sensiblement nulle

du reste. Au surplus, voici une vérification qui vient à l'appui de cette conclusion.

L'expérience donne pour oxygène absorbé :

$$105,8 - 59,2 = 46,6.$$

La théorie indique :

$$3,80 \times 3 + 8,80 \times 3,5 + \frac{8,8}{2} = 46,6.$$

Rien de plus facile que de constater dans ce gaz la présence de l'oxyde de carbone ; quant à l'éthylène, il peut être mis directement en évidence pàr le brome :

Vol. gaz (moins C^2O^4)...	134	$C^4H^4 = 4$.
Après l'action de Br.....	130	

Sur un autre échantillon, j'ai obtenu un résultat analogue :

Vol. gaz................	123	$C^4H^4 = 3$.
Brome	120	

De ce qui précède, on déduit pour la composition générale du gaz après douze heures :

$$C^2O^4 = 81,69$$
$$C^2O^2 = 1,10$$
$$C^4H^6 = 0,48$$
$$O^2 = 15,13$$
$$Az = 0,7$$

L'absence de toute trace de formène était un fait trop important pour me borner à une seule analyse. J'ai multiplié mes recherches, et en opérant sur des gaz recueillis à diverses époques de l'expérience, j'ai toujours obtenu un résultat négatif (1). Afin de ne laisser aucun doute sur ce

(1) Dans une autre série d'expériences, j'ai soumis à l'électrolyse un mélange de formiate de soude et d'acétate de potasse, de manière à former une solution très-concentrée et rendue légèrement alcaline par un peu de potasse caustique. Les phénomènes se passent comme dans le cas des deux sels de potasse, à cela près qu'il se dépose au fond du compartiment positif des cristaux de bicarbonate de soude.

point, je vais encore rapporter en détail une autre analyse faite sur un gaz après quarante-huit heures d'action :

1°	Vol. gaz	70	$C^2O^4 = 53$
	Après la potasse	17	
2°	Gaz (moins C^2O^4)	99	$O^2 = 79$
	Après pyrogallate	20	
3°	Gaz (moins C^2O^4)	86	Diminution, $V = 25$.
	Après la combustion	61	
	» potasse	36	Acide carbonique, 25.

Le résidu gazeux a été entièrement absorbé par le pyrogallate, sauf une division.

Ces valeurs numériques donnent les trois équations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} x + y + z &= 16,5 \\ \frac{x}{2} + 2,5y + 2z &= 25 \\ x + 2y + 2z &= 25 \end{aligned}\right\} \quad \text{d'où} \quad \left\{\begin{aligned} x &= 8 \\ y &= 8 \\ z &= 0,5 \end{aligned}\right.$$

Il n'y a pas de formène, car si l'on cherche à introduire ce gaz dans le calcul, on obtient pour son expression une valeur négative voisine de zéro.

Vérification.

L'expérience donne pour l'oxygène absorbé :

$$68,5 - 35 = 33,5.$$

La théorie :

$$8 \times 3,5 + \frac{8}{2} + 0,5 \times 3 = 33,5.$$

L'analyse eudiométrique ne donne, en général, des résultats certains qu'autant que l'on a déterminé à l'avance la nature des gaz qui font partie du mélange lui-même. Dans le cas actuel, on remarquera cependant qu'elle conduit à une conclusion rigoureuse, puisque les gaz qui font partie du mélange sont connus, et que toute la question est de savoir s'il existe en outre du gaz des marais : dans le sens affirmatif, les équations des gaz connus seront troublées et

ne pourront être rétablies qu'en introduisant dans le calcul l'équation du formène; dans le cas contraire, cette introduction devra donner pour le formène une valeur nulle ou très-voisine de zéro. C'est à cette dernière conclusion que les analyses conduisent en opérant sur les gaz obtenus dans les conditions d'expérience qui ont été précisées.

II. — *Acide formique et acide benzoïque.*

Dans l'espoir que l'hydrogène des formiates pourrait réagir sur les produits de la décomposition des benzoates ou que l'électrolyse de ces derniers pourrait être modifiée par la présence de l'hydrogène naissant, j'ai soumis à l'action du courant un mélange à équivalents égaux de formiate et de benzoate de potasse, bien que les résultats obtenus antérieurement rendissent peu probable une modification quelconque.

Théoriquement, eu égard aux idées généralement admises, on pouvait prévoir la formation de la benzine d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2O^2H' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 2C^2O^4 + \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H' \end{matrix}\right\} + H^2.$$

L'analyse démontre que dans aucun cas il ne se forme de benzine, car la méthode si sensible employée par M. le professeur Berthelot dans ses recherches sur les transformations polymériques de l'acétylène ne donne pas trace de ce produit.

Il s'est développé au pôle positif une odeur manifeste d'essence d'amandes amères; mais comme ce fait peut se produire avec les benzoates seuls, ainsi qu'on l'a vu, on ne peut rien en conclure touchant l'action réductrice du formiate. Au surplus, il ne m'a pas été donné d'isoler cet aldéhyde en quantité déterminable, soit en soumettant le liquide à la distillation, soit en le traitant par l'éther.

Dans une autre expérience, j'ai opéré sur un mélange

de formiate et de benzoate en ayant soin de maintenir le liquide alcalin au pôle positif, afin d'empêcher l'acide benzoïque de se déposer. Les résultats ont été également négatifs.

Il résulte de ces faits que le seul produit défini de la réaction, quand on abandonne l'expérience à elle-même, est la formation de l'acide benzoïque, et que l'hydrogène du formiate n'exerce dans ces conditions aucune action sensible.

III. — *Acide acétique et acide benzoïque.*

L'expérience m'ayant démontré que dans l'électrolyse des sels organiques, le courant a toujours pour effet de mettre les acides en liberté, j'ai voulu voir si les acides acétique et benzoïque, mis simultanément en présence au sein d'un même liquide, ne réagiraient pas l'un sur l'autre, soit directement, soit plutôt par les produits de leur décomposition.

Le courant ayant exercé son action pendant quarante-huit heures sur un mélange d'acétate et de benzoate additionné d'un peu de potasse caustique, j'ai partagé le liquide positif devenu acide en deux parties, dont l'une a été traitée par la méthode des saturations incomplètes, l'autre par le procédé des cristallisations successives.

Pour examiner les dépôts obtenus, le moyen le plus simple consistait à en déterminer l'équivalent par des essais acidimétriques :

0,289 (SO^3HO) exigeant pour la saturation............................	308 div. de baryte.
1 équiv. ($SO^3HO = 49$) répond à......	52,221 »

Ce dosage a été vérifié sur l'acide benzoïque qui a servi à préparer les benzoates électrolysés :

Acide benzoïque............	0,845
La saturation a exigé........	360 div.

D'où pour l'équivalent de l'acide benzoïque employé :

$$\frac{360 \times x}{0,845} = 52,221, \quad x = 122.$$

1° *Saturations incomplètes.*

1er *Dépôt.* — Matière.	0,386	
La saturation a exigé..	164 div............	$x = 122$

Ce premier dépôt est donc de l'acide benzoïque pur.

2e *Dépôt.* — Matière.	0,3795	
La saturation a exigé..	157 div............	$x = 126$

2° *Cristallisations successives.*

1er *Dépôt.* — Matière.	0,440	
Ayant exigé.........	184 div............	$x = 124,8$
2e *Dépôt.* — Matière.	0,374	
Divisions...........	158................	$x = 123$
3e *Dépôt.* — Matière.	0,489 (traitement éthéré des eaux mères)	
Divisions...........	206................	$x = 123,9$

Il résulte de ces analyses que les produits isolés dans ces différents traitements sont constitués par de l'acide benzoïque, les divergences obtenues pouvant être attribuées à des traces de matières étrangères dont il est difficile de se débarrasser complétement; peut-être cependant faut-il les attribuer aussi en partie à la formation d'un produit plus oxygéné : à celle, par exemple, d'une petite quantité d'un acide oxybenzoïque. A coup sûr, il ne s'est formé aucune combinaison renfermant plus de carbone que l'acide benzoïque.

L'électrolyse du mélange abandonnée à elle-même donne de l'acide benzoïque comme à l'ordinaire, et le liquide positif contient à la fin de l'expérience une grande quantité de carbonate de potasse.

En rapprochant tous ces faits, on peut en conclure que les deux sels se décomposent parallèlement, sans que ni les acides ni les produits de leur décomposition réagissent l'un sur l'autre.

Ces résultats n'impliquent pas nécessairement que de

semblables combinaisons ne puissent se produire dans certains cas, par exemple avec les acides polybasiques et même avec les acides monobasiques. En effet, l'expérience démontre que, dans la série des acides gras, il n'y a que les acides à équivalent peu élevé, en particulier l'acide acétique, qui éprouvent une oxydation régulière : dès que l'équivalent s'élève, les produits obtenus sont complexes; c'est ainsi que les valérianates donnent une grande quantité de butylène, comme l'a reconnu M. Kolbe, et comme je l'ai moi-même vérifié. On conçoit dès lors que les carbures incomplets qui prennent naissance puissent se saturer réciproquement, se combiner par exemple avec les carbures forméniques. Supposons que dans une réaction il se produise simultanément du butylène et de l'hydrure de caproylène, on pourra obtenir comme produit secondaire le carbure suivant :

$$C^8H^8\,(-) + C^{12}H^{14} = C^8H^8\,(C^{12}H^{14}) = C^{20}H^{22}.$$

CONCLUSIONS.

Les expériences consignées dans ce travail conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le courant agit de la même manière sur les acides et les sels, soit minéraux, soit organiques : il sépare l'élément basique, hydrogène ou métal, qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel se rend au pôle positif.

Telle est l'action fondamentale du courant électrique.

2° L'eau n'est pas un électrolyte : elle est indécomposable par le courant et dans l'électrolyse des acides et des sels, elle ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant ou de corps hydratant.

3° Les acides organiques et leurs sels, suivant les conditions dans lesquelles on opère, donnent lieu au pôle positif à des phénomènes d'hydratation ou d'oxydation :

Hydratation. — Les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide ordinaire, comme dans le cas de l'électrolyse minérale.

Oxydation. — 1er *cas.* L'oxygène, qui répond à l'élément basique, réagit sur les éléments de l'acide anhydre, et produit une première oxydation régulière : c'est ce que je propose d'appeler, pour abréger, la *réaction caractéristique de l'acide organique.*

2e *cas.* L'acide subit une combustion plus profonde et donne des produits d'oxydation variés.

4° Contrairement à ce qui a lieu pour les sels minéraux, dans l'électrolyse des sels organiques, c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande.

5° Dans l'électrolyse directe des acides organiques, il y a, en général, concentration de l'acide au pôle positif, comme pour les acides minéraux.

6° Le courant ne peut nous dévoiler la constitution des acides organiques et les prétendues formules rationnelles fondées sur son action n'ont aucune valeur scientifique.

DES CHANGEMENTS DE TEMPÉRATURE PRODUITS DANS LES CORPS SOLIDES DE FORME PRISMATIQUE PAR UNE TRACTION LONGITUDINALE (1);

PAR M. PAUL DE SAINT-ROBERT.

On sait depuis longtemps que tous les corps dégagent de la chaleur quand on les comprime, et en absorbent quand on les dilate; mais ce n'est que depuis l'avénement de la nouvelle théorie mécanique de la chaleur qu'on est

---

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Turin*, Janvier 1868.

parvenu à expliquer, d'une manière rationnelle, ces phénomènes et à en calculer les effets.

Cette théorie nous a délivrés du *calorique latent*, de cet être mystérieux que les physiciens appelaient à leur secours, comme jadis les enchanteurs évoquaient les esprits.

Sans faire intervenir ce calorique qui tantôt se cache, tantôt se montre, selon les circonstances; et sans avoir recours non plus à des changements imaginaires dans la capacité calorifique des corps, nous expliquons aujourd'hui tous ces phénomènes d'apparition et de disparition de chaleur, par le principe de la conversion du travail mécanique en chaleur, et réciproquement de la chaleur en travail mécanique.

C'est à un des Associés étrangers de cette Compagnie, à M. le docteur Jules Robert Mayer, de Heilbronn, que nous devons ce principe si fécond qui sera un des plus beaux titres scientifiques de notre époque.

M. William Thomson, qui a contribué pour une si large part aux progrès de la Thermodynamique, a été le premier, croyons-nous, à donner, en 1851 (1), une formule qui permet de calculer l'accroissement de température produit par un accroissement dans la pression exercée uniformément sur toute la surface d'un corps.

Si θ désigne l'accroissement de température, t la température absolue, α le coefficient de dilatation pour chaque degré de température, v le volume du corps sous l'unité de poids (1 kilogramme), ϖ l'accroissement de pression sur la surface du corps (ϖ sera exprimé en kilogrammes par mètre carré de surface), J l'équivalent mécanique d'une calorie et K la chaleur spécifique à pression constante, M. Thomson a montré qu'on a

$$\theta = \frac{\alpha v t}{\mathrm{JK}} \varpi.$$

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburg*, t. XX, 2[e] partie.

Cette formule permet naturellement de déterminer aussi l'abaissement de température produit par une diminution de pression sur la surface du corps.

En 1858, M. Joule, à qui nous sommes redevables de la démonstration expérimentale de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, appliqua (1) cette formule aux légères variations que subissent des cylindres formés de divers solides, sous l'action de forces appliquées à leurs deux bases et qui les tirent dans le sens de la longueur.

Ces expériences faites sur beaucoup de corps, fer, acier, fonte, cuivre, plomb, gutta-percha, caoutchouc vulcanisé, bois de pin, bois de laurier, réduits en cylindres d'environ $0^m,3$ de longueur et $0^m,006$ de diamètre, donnèrent des résultats parfaitement d'accord avec la formule de M. Thomson, au point que M. Joule, dans un élan d'enthousiasme, s'écrie, en concluant son Mémoire, qu'une nouvelle ère est venue dans laquelle « le fameux système philosophique de Bacon sera en grande partie abandonné, et dans laquelle, au lieu d'arriver aux découvertes par l'induction d'après l'expérience, nous arriverons à la connaissance de la plus grande partie des faits nouveaux, en raisonnant par déduction des principes fondamentaux (2). »

Or, voici un physicien suédois, M. Edlund, qui, par de nouvelles expériences, analogues à celles de M. Joule, vient jeter des doutes sur l'exactitude de la formule de M. Thomson. M. Edlund trouve (3) que les variations de température produites dans des fils de divers métaux, tirés dans le sens de la longueur, ne sont données par cette formule

---

(1) *On some Thermo-dynamic Properties of Solids* : « Transactions of the Royal Society of Edinburgh », 1858.

(2) « When the famous philosophical system of Bacon will be to a great extent superseded, and when, instead of arriving at discovery by induction from experiment, we shall obtain our largest accessions of new facts by reasoning deductively from fundamental principles ». P. 130.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 245, et 4e série, t. VIII, p. 257.

qu'à la condition de remplacer la constante J, qui représente l'équivalent mécanique de la chaleur, par un nombre environ 1,6 fois plus grand ; et que « ce changement de la valeur de la constante provient évidemment de ce que dans le calcul théorique on n'a pas tenu compte d'une manière convenable du travail interne (1). »

D'après cela la formule de M. Thomson ne saurait plus être considérée que comme une formule empirique.

Je me propose de faire voir que cette formule n'est point entachée du défaut que lui reproche M. Edlund, et que le désaccord avec l'expérience doit être cherché ailleurs.

Avant tout je ferai remarquer que le phénomène pour lequel M. Thomson a établi sa formule n'est pas identique avec celui qu'ont considéré MM. Joule et Edlund. Le cas traité par M. Thomson est celui dans lequel le corps est comprimé uniformément sur toute sa surface, et la formule de ce savant fournit le moyen de calculer les variations de température correspondantes à un accroissement ou à une diminution de pression sur toute la surface, quand il n'y a ni addition, ni déperdition de chaleur.

Dans ce cas, il est clair que lorsqu'on augmente la pression, on exerce sur le corps un travail mécanique qui doit se convertir en chaleur et en travail interne; et que, par contre, lorsqu'on diminue la pression, le corps développe un travail mécanique qui doit faire disparaître son équivalent en chaleur et en travail interne.

Mais la traction d'une verge prismatique dans le sens de la longueur ne peut pas s'assimiler au second cas ci-dessus d'une diminution de pression; car en tirant une verge on exerce sur elle un travail mécanique qui doit se convertir dans son équivalent en chaleur et en travail interne.

On voit donc que le cas traité par M. Thomson est tout à fait différent de celui considéré par MM. Joule et Edlund.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 292.

Toutefois la même formule s'y applique ; mais il est nécessaire de le démontrer. Il est à présumer que ces deux physiciens ont aperçu la différence des deux cas et qu'ils ont appliqué la formule de M. Thomson au phénomène de la traction en s'en rendant bien compte. Cependant, comme je n'ai trouvé nulle part qu'on ait signalé cette différence, je crois utile de démontrer de nouveau la formule à ce second point de vue.

Considérons une tige prismatique ou cylindrique, suspendue verticalement à un point fixe, et attachée, à son extrémité inférieure, à un bras de levier presque horizontal, sur lequel on fait glisser un poids depuis l'axe du bras de levier jusqu'à son extrémité. De la sorte on peut exercer sur la tige un effort de traction croissant depuis zéro jusqu'à un certain poids donné.

A mesure qu'on éloigne le poids de l'axe du bras de levier, la tige s'allonge et subit un travail mécanique égal à la somme des efforts successifs multipliés par les allongements relatifs. Si l'on ne dépasse pas la limite de l'élasticité, les allongements sont sensiblement proportionnels aux poids qui tendent la tige, et par conséquent le travail mécanique exercé sur la tige sera simplement représenté par l'aire d'un triangle rectiligne, et mesuré ainsi par la moitié du produit de la plus grande charge, à laquelle la tige a été soumise, et de l'allongement total.

Il est assez difficile de prévoir quels seront les effets thermiques produits par ce travail mécanique qu'on exerce sur la tige pour l'allonger. Au premier abord il semblerait que, puisqu'il y a disparition de travail mécanique, l'équivalent de celui-ci doit passer dans la tige et devrait se manifester par une élévation de température ; mais, d'autre part, la tige en s'allongeant dépense une certaine quantité de travail mécanique moléculaire qui doit faire disparaître une partie de la chaleur produite, si elle ne la fait pas disparaître tout entière et même au delà. L'expérience prouve

en effet, que pour certains corps, tels que les métaux, il y a refroidissement par la traction ; tandis que pour d'autres, tels que le caoutchouc, il y a échauffement.

Il est évident que des effets thermiques inverses et parfaitement égaux doivent se produire lors de la contraction de la tige en ramenant le poids vers l'axe du levier.

Mais si, après avoir tendu la tige, on détache entièrement son extrémité inférieure du bras de levier, alors la tige se contracte sans accomplir aucun travail mécanique extérieur; ses molécules reviennent à leur position primitive, animées de certaines vitesses, et oscillent autour de ces positions, mais se réduisent bientôt au repos.

Si la limite de l'élasticité n'a pas été dépassée, c'est-à-dire si l'extension n'a pas dépassé la limite pour laquelle les molécules conservent la faculté de revenir à leur position primitive, la tige, après être revenue à sa longueur primitive, sans accomplir aucun travail mécanique, se trouve dans le même état qu'au commencement de l'expérience, avant d'être soumise à la traction. Il s'ensuit que le travail mécanique qu'on a exercé sur la tige pour l'allonger doit se retrouver intégralement sous la forme de chaleur dans la tige même après la contraction. C'est ce qu'a réellement trouvé par l'expérience M. Edlund.

En comparant le travail dépensé pour allonger des fils d'argent, de cuivre, de laiton avec l'élévation de température produite dans la contraction sans travail, mesurée à l'aide d'une pile thermo-électrique, il trouva que l'équivalent mécanique de la chaleur est en moyenne de 434 kilogrammètres. Ce résultat, parfaitement d'accord avec la valeur admise généralement pour cet équivalent, prouve en faveur de l'exactitude des expériences de M. Edlund.

Quant aux variations de température produites par la tension dans le sens de la longueur, et mesurées de même par une pile thermo-électrique, les expériences faites par ce savant sur des fils d'argent, d'acier, de cuivre, de laiton, de

platine, d'or, ont montré que le fil chargé rapidement, mais progressivement, par la méthode décrite plus haut, éprouvait un abaissement de température proportionnel à la charge finale déterminée par l'action du poids, et, par conséquent, à son allongement final; elles ont montré en outre qu'en déchargeant progressivement le fil, il revenait à sa longueur primitive en éprouvant une élévation de température égale à l'abaissement trouvé dans la première partie de l'expérience.

Voyons maintenant la manière dont on peut calculer ces effets calorifiques. Soit une tige prismatique ou cylindrique de longueur l, suspendue verticalement à un point fixe, et sollicitée à son extrémité inférieure par un poids p. Soumettons cette tige successivement aux opérations suivantes :

1° La tige étant protégée contre toute perte ou gain de chaleur, augmentons la traction exercée à son extrémité inférieure de dp, de manière à porter le poids qu'elle supporte de p à $p + dp$;

2° La tige étant maintenue sous la traction $p + dp$, communiquons-lui de la chaleur, jusqu'à ce que sa température augmente de dt;

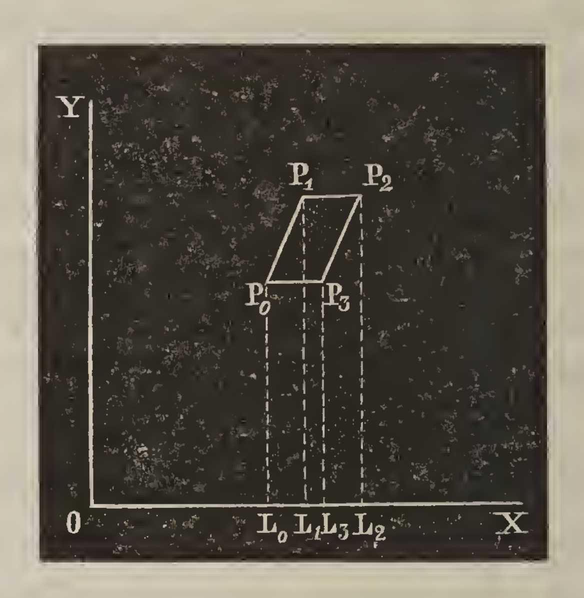
3° La tige étant de nouveau protégée contre toute perte ou gain de chaleur, réduisons la traction de $p + dp$ à p;

4° La tige étant maintenue sous la charge p, soustrayons-lui de la chaleur, jusqu'à ce que sa température tombe de $t + dt$ à t.

Au bout de ces quatre opérations, la tige reviendra aux mêmes conditions physiques qu'au commencement, mais par leur moyen une certaine transformation de travail mécanique en chaleur, ou *vice versâ*, aura eu lieu.

Si nous portons sur un axe OX les longueurs de la tige et sur un axe perpendiculaire OY les poids auxquels on la soumet, la suite des quatre opérations décrites ci-dessus sera représentée par le quadrilatère $P_0 P_1 P_2 P_3$. Pendant les

deux premières opérations la tige parcourt les deux côtés P_0P_1, P_1P_2, et subit un travail mécanique représenté par l'aire $L_0P_0P_1P_2L_2$. Pendant les deux autres opérations, la tige parcourt les deux côtés P_2P_3, P_3P_0 et développe un travail mécanique égal à l'aire $L_0P_0P_3P_2L_2$. En total il y aura donc un travail exercé sur la tige égal à l'aire du quadrilatère infinitésimal $P_0P_1P_2P_3$.



Ce quadrilatère est un parallélogramme, car les deux côtés P_0P_3, P_1P_2 sont parallèles à l'axe OX, puisque la dilatation et la contraction opérées par l'addition et la soustraction de chaleur se font à tension constante; et de plus ils ne diffèrent entre eux que de quantités infiniment petites du second ordre qui s'évanouissent devant les quantités infiniment petites du premier ordre. Par conséquent son aire sera égale à P_0P_3 multiplié par la différence des deux ordonnées L_0P_0, L_1P_1.

Or, en désignant par α le coefficient de la dilatation linéaire de la tige, dans le sens de la longueur, pour chaque degré de température, on aura

$$P_0P_3 = \alpha l\, dt.$$

On a, en outre, pour l'accroissement de tension

$$P_1L_1 - L_0P_0 = dp.$$

Donc l'aire du quadrilatère, ou le travail exercé sur la

tige, sera égale à

$$\alpha l\, dt\, dp.$$

Le cas d'une tige formée d'une substance qui se raccourcirait par la chaleur, comme serait le caoutchouc, est naturellement compris dans cette formule, en admettant des valeurs négatives du coefficient α, et en faisant les changements relatifs dans la figure.

Je ferai remarquer, en passant, que si l'expérience n'était pas faite dans le vide, il faudrait tenir compte aussi du travail mécanique développé par la pression atmosphérique sur les faces du prisme; mais ce travail est si petit, comparativement au travail développé par la traction, qu'on peut le négliger sans erreur sensible.

A la fin du cycle que nous avons considéré, la tige étant revenue à sa condition physique primitive, le travail mécanique dépensé

$$\alpha l\, dt\, dp$$

doit s'être transformé en une quantité équivalente de chaleur

$$\frac{\alpha l\, dt\, dp}{J};$$

J étant l'équivalent mécanique d'une calorie, et, partant, $\frac{1}{J}$ l'équivalent thermique d'un kilogrammètre.

Le cycle que nous avons fait parcourir au corps est parfaitement réversible, c'est-à-dire qu'on peut le parcourir dans un sens ou dans l'autre. Pour le parcourir à l'inverse on devrait : 1° élever la température de la tige de dt, sous une charge constante; 2° augmenter la traction de dp, sans permettre à la tige ni de donner ni de prendre de la chaleur à l'extérieur; 3° refroidir la tige de dt sous la traction constante $p + dp$; 4° laisser revenir la tige, en diminuant la tension, à son état initial.

Par ces quatre opérations, on gagnerait un travail méca-

nique égal à

$$\alpha l\, dt\, dp,$$

en dépensant une quantité de chaleur égale à

$$\frac{\alpha l\, dt\, dp}{J}.$$

Le cycle étant réversible, le principe de Carnot doit s'y appliquer. Or, en vertu de ce principe, *le rapport de la chaleur convertie en travail à la chaleur totale puisée à la source supérieure est égal au rapport de la différence des températures absolues des deux sources à la plus élevée de ces températures.*

Dans le cycle inverse $P_0 P_3 P_2 P_1$, la chaleur empruntée à la source, pendant que la tige parcourt le côté $P_0 P_3$, est égale à

$$w l K\, dt,$$

en désignant par w le poids de l'unité de longueur de la tige, et par K la chaleur spécifique, à traction constante, de la substance de la tige.

La chaleur convertie en travail mécanique, dans le cycle complet, est égale, comme nous venons de le voir, à

$$\frac{\alpha l\, dt\, dp}{J}.$$

Ainsi le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur totale dépensée sera égal à

$$\frac{\alpha\, dp}{J w K}.$$

Ce rapport doit être égal à la différence des températures entre lesquelles on opère, divisée par la plus élevée de ces températures, c'est-à-dire égal à

$$\frac{dt}{t}.$$

On aura donc l'équation

$$\frac{dt}{t} = \frac{\alpha\, dp}{J w K},$$

qui fournit

$$dt = \frac{\alpha t}{J \varpi K} dp$$

pour l'expression de l'abaissement de température produit par une traction subite sur une verge prismatique. C'est la formule qu'ont employée MM. Joule et Edlund, mais sans la justifier.

La formule serait la même si le prisme solide était pressé sur les deux bases au lieu d'être tiré; alors dp changeant de signe, il en serait de même de dt, qui représenterait dans ce cas un accroissement de température.

La méthode que j'ai suivie pour parvenir à la formule est calquée sur celle indiquée par M. Thomson dans une lettre adressée à M. Joule, publiée dans les *Proceedings* de la Société Royale de Londres, en juin 1857 (1), pour établir la formule donnant les variations de température d'un corps produites par un changement de pression sur toute sa surface.

Les formules qu'on obtient dans les deux cas sont identiques, pourvu que l'on substitue à la pression exercée sur toute la surface la traction exercée sur les deux bases du prisme, au coefficient de la dilatation cubique par la chaleur le coefficient de la dilatation linéaire dans le sens de la longueur, et enfin, à la chaleur spécifique sous une pression constante, la chaleur spécifique sous une traction constante.

Les variations de température sont insignifiantes par rapport à la température absolue t, comptée à partir de -274 degrés; de sorte qu'on peut considérer t comme constant sans erreur appréciable, et calculer l'abaissement fini de température θ correspondant à l'accroissement fini ϖ de traction à l'aide de la formule

$$\theta = \frac{t}{J \omega} \int_0^{\varpi} \frac{\alpha}{K} dp.$$

(1) T. VIII, p. 566, ou bien *Philosophical Magazine*, t. XV, 4e série.

MM. Joule et Edlund ont supposé constante la dilatation linéaire α, ainsi que la chaleur spécifique à tension constante K, en la prenant égale à la chaleur spécifique à pression constante, mesurée par les physiciens, et ils ont calculé l'abaissement de température au moyen de l'expression

$$\theta = \frac{t\alpha}{J\omega K}\varpi.$$

Mais, comme je l'ai déjà dit, tandis que M. Joule a trouvé un accord parfait entre les résultats de l'expérience et ceux fournis par cette formule, M. Edlund a trouvé que, pour faire cadrer ses résultats avec la formule, il fallait augmenter la valeur de J que l'on estime ordinairement à 425 kilogrammètres, et la porter à $682^{\text{km}},73$, ou, ce qui revient au même, qu'il fallait multiplier la formule par un coefficient égal à

$$\frac{425}{682,73} = 0,62.$$

Ce changement de la constante J provient, selon M. Edlund, de ce qu'on n'a pas tenu compte d'une manière convenable du travail interne en établissant la formule.

Je ne puis me ranger à cette opinion, car, comme on vient de le voir, nous avons considéré, dans le raisonnement, une série de changements successifs telle que, l'état final et l'état initial étant identiques, le travail intérieur est nul. C'est l'artifice ingénieux de raisonnement dont l'invention est due à Sadi Carnot, qui permet d'établir des relations entre les propriétés mécaniques et thermiques des corps, sans en connaître la constitution intérieure.

Le désaccord entre la formule théorique et les résultats de l'expérience provient, ce me semble, d'une autre cause.

Je ferai remarquer d'abord que K désigne, dans le cas présent, la chaleur spécifique à *tension constante*, et que rien n'autorise à la faire égale à la chaleur spécifique à

pression constante, mesurée par les physiciens. De plus nous ne savons pas si le coefficient α de la dilatation linéaire de la tige par la chaleur, dans le sens de la longueur, est le même, que la tige soit soumise ou non à une traction.

MM. Joule et Edlund ont donné à ces quantités les valeurs qu'on leur attribue dans les *Traités de Physique*, sans noter que leur signification dans la formule est bien différente.

Il est très-possible, et même très-probable, que l'une et l'autre de ces quantités varient selon la tension de la tige. Cela étant, la valeur

$$\frac{\alpha}{K},$$

au lieu d'être constante serait une fonction de p, et la valeur de θ serait donnée par l'équation

$$\theta = \frac{t}{J\omega} M\left(\frac{\alpha}{K}\right)\varpi,$$

en désignant par

$$M\left(\frac{\alpha}{K}\right)$$

la moyenne arithmétique entre toutes les valeurs que $\frac{\alpha}{K}$ acquiert entre les deux limites o et ϖ.

Suivant les expériences de M. Edlund on aurait

$$\frac{M\left(\frac{\alpha}{K}\right)}{\frac{\alpha}{K}} = 0,62,$$

c'est-à-dire que pour les limites entre lesquelles ce savant a opéré, la moyenne des valeurs acquises par la quantité $\frac{\alpha}{K}$ serait les 62 centièmes de sa valeur correspondante à une tension nulle.

Les expériences de M. Edlund, si elles sont exactes, ce que je ne mets pas en doute, nous conduisent donc à la conséquence que des deux quantités α et K, l'une ou l'autre, ou toutes les deux à la fois, varient selon l'effort de traction auquel on soumet la tige.

Quant à la chaleur spécifique à tension constante K, je ne crois pas qu'elle puisse varier beaucoup en variant la tension. Si nous pouvions supposer constante la chaleur spécifique correspondante à une longueur invariable de la tige, on pourrait exprimer la valeur de K en fonction de p. Reprenons à cet effet la formule qui donne l'abaissement de température dont est accompagné un accroissement de traction. Nous l'écrirons sous la forme

$$dt = -\frac{\alpha\, lt}{\mathrm{JK}}\, dp,$$

en désignant par l la longueur de l'unité de poids (1 kilogramme) de la tige, et en ayant égard à ce que dt et dp varient en sens inverse. Dans cette expression dt et dp sont liés par la condition que la traction s'opère sans addition ni soustraction de chaleur de l'extérieur.

Or la quantité de chaleur $d\mathrm{Q}$, nécessaire pour amener la tige de la longueur l et de la traction p à la longueur $l + dl$, et à la traction $p + dp$, est exprimée par

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{K}\left(\frac{dt}{dl}\right) dl + \mathrm{N}\left(\frac{dt}{dp}\right) dp,$$

N étant la chaleur spécifique à longueur constante. Si la traction, la longueur et la température de la tige changent à la fois, sans addition ni soustraction de chaleur, on aura

$$\mathrm{K}\left(\frac{dt}{dl}\right) dl + \mathrm{N}\left(\frac{dt}{dp}\right) dp = 0.$$

D'autre part on a

$$dt = \left(\frac{dt}{dl}\right) dl + \left(\frac{dt}{dp}\right) dp,$$

ou bien, en substituant pour dt sa valeur en fonction de dp, et en multipliant par K,

$$-\frac{\alpha lt}{J} dp = K \left(\frac{dt}{dl}\right) dl + K \left(\frac{dt}{dp}\right) dp.$$

En soustrayant ces deux équations l'une de l'autre, et en divisant par dp, on obtient

$$\frac{\alpha lt}{J} = (N - K) \left(\frac{dt}{dp}\right),$$

d'où l'on tire

$$K = N - \frac{\alpha lt}{J} \frac{1}{\left(\frac{dt}{dp}\right)}.$$

Le coefficient différentiel partiel $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ n'est pas une donnée directe de l'expérience, mais on peut l'exprimer par les coefficients

$$\left(\frac{dt}{dl}\right) = \alpha l$$

de la dilatation par la chaleur, la traction restant constante, et le coefficient

$$\left(\frac{dl}{dp}\right) = \beta l$$

de l'allongement par la traction à température constante. En effet nous avons

$$dl = \left(\frac{dl}{dt}\right) dt + \left(\frac{dl}{dp}\right) dp,$$

et si nous supposons l constant

$$\left(\frac{dl}{dt}\right) dt + \left(\frac{dl}{dp}\right) dp = 0;$$

d'où l'on tire pour le coefficient $\left(\frac{dt}{dp}\right)$, quand l est con-

stant

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) = -\frac{\left(\frac{dl}{dp}\right)}{\left(\frac{dl}{dt}\right)} = -\frac{\beta}{\alpha}.$$

En introduisant cette valeur dans l'expression de K, il vient

$$K = N + \frac{\alpha^2 lt}{\beta J},$$

expression qui nous fournit le moyen de calculer la chaleur spécifique à traction constante, quand on donne la chaleur spécifique à longueur constante.

Appliquons cette formule aux expériences faites par M. Edlund sur un fil d'acier. On a d'après ce physicien

$$l = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{0,007189},$$
$$\alpha = 0,00001079,$$
$$t = 294.$$

La longueur du fil métallique, prise depuis la pince en acier qui fixe le fil au bras de levier jusqu'à la partie inférieure du bras en fer dans lequel est vissée son extrémité supérieure, était de $0^{m},566$. La tension était produite par un poids de $14,7795 \times 0,425 \times 9,2$. Sous l'influence de cette charge le fil s'allongea de $0^{m},0019545$.

D'après cela, on aura pour l'allongement par mètre de longueur et par kilogramme de charge

$$\beta = \frac{0,0019545}{0,566 \times 14,7795 \times 0,425 \times 9,2}.$$

On aura donc en nombres

$$\frac{\alpha^2 lt}{\beta J} = \frac{(0,00001079)^2 \times 294 \times 0,566 \times 14,7795 \times 0,425 \times 9,2}{0,007189 \times 0,0019545 \times 425}$$
$$= 0,000187.$$

Telle est cette différence entre la chaleur spécifique à

traction constante et la chaleur spécifique à longueur constante. La chaleur spécifique sous pression constante, mesurée par les physiciens, est pour l'acier de 0,1138. On voit donc que la différence entre les deux chaleurs spécifiques que nous avons à considérer n'atteint pas les deux millièmes de la capacité calorifique ordinaire.

Cela prouve, comme je l'avais avancé, que les variations de la chaleur spécifique sous traction constante ont dû être très-peu considérables dans ces expériences.

Si les variations de K sont négligeables, on est forcé, pour se rendre raison du résultat obtenu par M. Edlund, d'admettre que le coefficient α de la dilatation linéaire par la chaleur a dû varier considérablement selon la tension. Cela ne m'étonnerait pas, car je m'imagine que les molécules de la tige forment une sorte de réseau dont les mailles ou losanges se resserrent dans un sens quand on les allonge dans l'autre. Or, par l'accession de la chaleur, ces losanges doivent tendre à s'élargir dans les deux sens, mais peut-être davantage dans le sens où ils sont plus resserrés.

Si cela était, un prisme soumis à une traction dans le sens de la longueur, et, partant, contracté dans le sens de la largeur, se dilaterait par la chaleur dans les deux sens, mais moins dans le sens longitudinal que dans le sens perpendiculaire. Dans le caoutchouc, la dilatation transversale est telle qu'elle l'emporte sur la longitudinale ; de sorte que le prisme, au lieu de s'allonger, se raccourcit par la chaleur, bien que le prisme entier augmente de volume. Dans les autres corps, particulièrement dans les corps inorganiques, cette différence de dilatation dans les deux sens sera moins marquée ; mais elle pourra contrecarrer la dilatation longitudinale.

Ces idées sont de pures hypothèses sur lesquelles l'expérience seule pourra prononcer. Elles m'ont été suggérées par l'ingénieuse explication que notre confrère M. Govi a donnée des propriétés singulières du caoutchouc.

Je m'explique la différence des résultats obtenus par MM. Joule et Edlund par la circonstance qu'ils ont opéré entre des limites diverses. En effet, les abaissements de température obtenus par le second dépassaient trois dixièmes de degré, tandis que ceux obtenus par le premier n'étaient que d'un dixième de degré environ. Dès lors les variations de la quantité α devaient être beaucoup plus fortes dans les expériences de M. Edlund que dans celles du physicien anglais.

Il serait très-intéressant de s'assurer jusqu'à quel point les conséquences auxquelles j'ai été conduit sur les variations que doit subir le coefficient de la dilatation linéaire par la chaleur, dans le sens de l'axe, d'un prisme soumis à une traction, seraient confirmées par l'épreuve directe.

Je pense qu'une manière simple de s'y prendre serait d'avoir deux ou plusieurs fils parfaitement pareils, d'y attacher des poids très-inégaux, après les avoir suspendus par leur extrémité supérieure, et de les faire osciller, en réglant leur longueur de manière à en rendre les oscillations synchrones, à une température donnée.

On les porterait ensuite à une température très-différente et on les ferait osciller de nouveau.

Si la dilatation linéaire n'est point influencée par la charge, leurs oscillations continueront à être synchrones; mais si celles-ci ne l'étaient plus, on en déduirait l'effet de la traction longitudinale sur la dilatation par la chaleur.

On éviterait ainsi la mesure directe de l'allongement des fils, opération toujours très-délicate.

Je serais heureux si ces considérations avaient pour effet d'engager quelque physicien, qui disposerait des moyens nécessaires, à s'occuper expérimentalement de cette question.

MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

PAR M. J. MOUTIER.

1. La théorie des gaz a été le point de départ de cette étude; on sait que deux théories, en apparence très-différentes, rendent compte des propriétés des gaz.

La première de ces théories, imaginée par Daniel Bernoulli, complétée par les recherches de MM. Joule, Krœnig et Clausius, a été exposée avec une remarquable clarté par Verdet dans les leçons faites en 1862 à la Société chimique de Paris. Il suffira de rappeler que la pression exercée par un gaz est considérée comme le résultat d'une suite incessante de chocs entre les molécules gazeuses; la force vive moléculaire est proportionnelle à la température absolue comptée à partir de 273 degrés au-dessous de la température de la glace fondante.

2. La seconde théorie, entièrement due à M. Hirn, se déduit d'une relation générale qui comprend les lois de Mariotte et de Gay-Lussac comme cas particulier [1].

Si l'on appelle P la pression externe,

R la force qui tend à réunir les atomes et que M. Hirn désigne sous le nom de *pression interne* ou de *cohésion* [2],

V le volume apparent du corps,

ψ le volume invariable occupé par les atomes,

T la température absolue,

on a, d'après M. Hirn, quel que soit d'ailleurs l'état physique d'un corps, la relation générale

$$\frac{(R + P)(V - \psi)}{T} = \text{constante}. \tag{1}$$

Dans le cas des gaz, les valeurs de R et de ψ sont faibles

(1) G.-A. HIRN, *Exposition analytique et expérimentale*, p. 106 (1865).
(2) G. A. HIRN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 90.

relativement aux valeurs de P et de V, et si l'on néglige à la fois R et ψ dans la relation précédente, on retrouve les lois de Mariotte et de Gay-Lussac que l'on considère comme les propriétés caractéristiques de l'état gazeux parfait.

3. Si l'on considère la matière comme formée d'atomes invariables séparés par l'éther, le volume interatomique $V - \psi$ est le volume même de l'éther.

On peut imaginer que les molécules d'éther soient en mouvement et échangent leurs vitesses de la même manière que les molécules gazeuses dans l'hypothèse de Bernoulli. Alors si l'on conçoit un élément plan ω pris à l'intérieur du corps, cet élément supporte sur une de ses faces la pression $(R + P)\omega$, et en même temps il reçoit le choc des molécules d'éther animées d'une certaine vitesse v.

On peut regarder cette vitesse v comme étant égale à la vitesse que communiquerait à l'éther primitivement au repos l'élément ω déplacé normalement d'une longueur très-petite ε par la force $(R + P)\omega$ qui agit sur l'élément. Le travail virtuel ainsi accompli est $(R + P)\omega\varepsilon$; d'un autre côté, ce plan ω déplace sur son trajet un volume d'éther $\omega\varepsilon$. Si l'on appelle ρ la densité de l'éther, v la vitesse dont il est animé, le demi-accroissement de force vive de l'éther est $\frac{1}{2}\rho\omega\varepsilon v^2$. On a donc, en appliquant le théorème des forces vives,

$$(R + P)\omega\varepsilon = \frac{1}{2}\rho\omega\varepsilon v^2,$$

ou

$$(R + P) = \frac{1}{2}\rho v^2.$$

D'ailleurs, en représentant par m la masse de l'éther renfermé dans le volume $V - \psi$, $\rho = \frac{m}{V - \psi}$ et par suite

$$(2) \qquad \frac{\frac{1}{2}mv^2}{V - \psi} = R + P.$$

Cela revient à considérer *la demi-force vive de l'éther sous l'unité de volume comme étant égale à la somme des pressions interne et externe qui tendent à rapprocher les atomes.*

4. Si l'on compare cette relation (2) avec l'équation (1) de M. Hirn, on arrive à ce résultat : la force vive de l'éther renfermé dans un corps est proportionnelle à la température absolue. On transporte ainsi à l'éther la propriété qui appartenait aux molécules gazeuses dans la théorie de Bernoulli. Cette propriété de l'éther est d'ailleurs indépendante de l'état physique des corps ; elle s'applique aussi bien aux solides et aux liquides qu'aux gaz.

5. On sait, d'un autre côté, que la chaleur dépensée pour échauffer un corps sous la pression constante de l'atmosphère est employée de trois manières différentes ([1]).

Une première partie de cette chaleur sert à élever la température du corps ; elle a pour expression $MKdT$, en appelant M le poids du corps, K la chaleur spécifique absolue indépendante de l'état physique, et dT l'élévation de température.

La seconde partie de la chaleur employée a pour équivalent le travail externe produit par le déplacement des points d'application de la pression atmosphérique ; en appelant A l'équivalent calorifique du travail, P la pression externe et dV l'accroissement de volume, elle a pour expression $APdV$.

Enfin, la dernière partie de la chaleur dépensée a pour équivalent le travail interne ; si l'on désigne par λ le travail interne accompli dans l'échauffement du corps, elle est représentée par $A\lambda$.

De sorte que si l'on a désigné par C la chaleur spécifique vulgaire sous pression constante, telle qu'on la mesure dans les expériences, on a la relation

$$MCdT = MKdT + APdV + A\lambda. \tag{3}$$

([1]) G.-A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale*, p. 312 (1865).

6. La quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le corps à partir du zéro absolu jusqu'à la température T, abstraction faite de tout travail interne et externe, est MKT; d'un autre côté, la force vive de l'éther est proportionnelle à la température T, le rapport

$$\frac{mv^2}{\mathrm{MKT}}$$

est donc constant. Cherchons avant tout sa valeur que nous désignerons par X.

7. D'après la relation (2), ce rapport inconnu X est

$$\mathrm{X} = 2\,\frac{(\mathrm{R}+\mathrm{P})(\mathrm{V}-\psi)}{\mathrm{MKT}}.$$

A priori nous ne connaissons aucune des quantités R, ψ, K, qui figurent dans ce rapport; mais pour les gaz parfaits R et ψ ont des valeurs insensibles, et dans ce cas le rapport se réduit à la valeur plus simple

$$\mathrm{X} = 2\,\frac{\mathrm{PV}}{\mathrm{MKT}}.$$

A la vérité, les données expérimentales que nous possédons se rapportent à des gaz qui s'éloignent plus ou moins de l'état parfait : les gaz permanents, toutefois, sont ceux qui s'en rapprochent le plus. Dans ces gaz, le travail intérieur est faible, et l'on peut prendre par approximation pour valeur de K, comme l'a fait M. Hirn dans le cas de l'hydrogène, la valeur déduite de l'équation (3) dans laquelle on néglige la chaleur consommée en travail interne.

En introduisant l'hypothèse $\lambda = 0$ dans cette équation (3), on obtient comme valeur approximative de la capacité calorifique absolue d'un gaz

$$\mathrm{K} = \mathrm{C} - \frac{1}{\mathrm{M}}\,\mathrm{AP}\,\frac{d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}}.$$

En appliquant cette formule à l'hydrogène, M. Hirn

trouve

$$K = 2,4448.$$

Pour calculer maintenant une valeur approchée du rapport connu X, il suffit de passer aux unités ordinairement employées. La pression P est de 10 333 kilogrammes par mètre carré ; à zéro, sous la pression de l'atmosphère, un mètre cube d'hydrogène pèse $0^{kil},08958$: d'ailleurs $T = 273$; on a donc

$$X = 2\frac{PV}{MKT} = \frac{2 \times 10\,333}{0,08958 \times 2,4448 \times 273} = 345.$$

Un calcul semblable effectué pour l'azote donne $X = 350$, nombre très-voisin du précédent.

Si l'on compare ce nombre à l'équivalent mécanique de la chaleur 425, on trouve pour différence 75, dont le rapport à 425 est égal à $\frac{3}{17}$; par conséquent

$$X = 425 - \frac{3}{17} \times 425.$$

Cette valeur est évidemment trop faible ; en supposant $\lambda = 0$ dans l'équation (3) faute de données expérimentales suffisantes, nous avons pris par cela même pour K une valeur trop faible. En outre, nous avons négligé à la fois R et ψ, ce que nous savons être inexact. Si l'on tient compte des difficultés inhérentes à la détermination de X au début de cette étude, on peut regarder X comme étant égal à l'équivalent mécanique de la chaleur.

Adoptons cette valeur

$$X = 425 = E,$$

sauf à revenir plus tard sur cette discussion, et voyons les conséquences qui en dérivent.

8. En remplaçant X par sa valeur $\frac{2(R + P)(V - \psi)}{MKT}$,

nous avons tout d'abord la relation

$$\frac{2(R+P)(V-\psi)}{MKT}=E,$$

ou

(4) $$(R+P)(V-\psi)=\frac{1}{2}MKTE.$$

La constante qui figure dans la relation de M. Hirn (1) est donc

$$\frac{(R+P)(V-\psi)}{T}=\frac{1}{2}MKE.$$

Cette constante est donc égale à *la moitié du produit que l'on obtient en multipliant l'équivalent mécanique de la chaleur par la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température du corps, abstraction faite de tout travail interne ou externe.*

La détermination de cette constante ne repose d'ailleurs sur aucune hypothèse relative au rôle de l'éther, et par suite la relation (4) est complétement indépendante de l'existence de l'éther ou du rôle que peut jouer l'éther dans les phénomènes thermiques [1].

9. Il n'en est pas de même de la conséquence suivante. La comparaison des équations (2) et (4) donne la relation

$$MKTE=mv^2,$$

ou bien, en posant $\frac{1}{E}=A$,

(5) $$MKT=Amv^2.$$

On arrive ainsi à cette conception simple : *La quantité de chaleur nécessaire pour échauffer un corps indépendamment de tout travail externe et interne a pour*

---

[1] La même remarque s'applique aux conséquences que l'on obtient en associant l'équation (4) à d'autres relations, telles que la relation (3), qui sont également indépendantes de toute hypothèse relative à la nature des phénomènes thermiques.

équivalent l'accroissement de la force vive de l'éther interposé entre les atomes du corps.

Dans cette manière de voir, un corps pris à une température fixe est composé d'atomes situés à des distances invariables et séparés par l'éther en mouvement. Lorsque le corps s'échauffe, la force vive de l'éther augmente, et en même temps les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres : *le travail interne est le résultat de ce déplacement des atomes.*

10. La relation (4) se prête particulièrement à l'étude des gaz ou des vapeurs. Dans ce cas, les valeurs de R et de ψ sont en général assez faibles pour que l'on puisse négliger sans erreur sensible le produit $R\psi$ devant les termes RV et $P\psi$, et alors la relation (4) peut se mettre, dans le cas particulier des gaz ou des vapeurs, sous la forme plus simple

$$(6) \qquad RV + P(V - \psi) = \frac{1}{2}\text{MKTE}.$$

11. Le produit RV a une importance toute particulière dans la thermodynamique. M. Athanase Dupré a démontré [1] ce remarquable théorème :

« Le travail de désagrégation totale de l'unité de volume égale l'attraction au contact. »

L'attraction au contact est, d'après l'auteur, « l'attraction en kilogrammes et par mètre carré exercée par deux portions d'un même corps situées de part et d'autre d'une section plane conçue dans son intérieur. » L'attraction au contact ainsi définie par M. Athanase Dupré est donc identique à la pression interne de M. Hirn, et le produit RV, qui figure dans la relation précédente, représente donc le travail de désagrégation totale du gaz ou de la vapeur. Un exemple fera comprendre l'utilité de cette considération.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 274.

12. Prenons le cas d'un gaz ou d'une vapeur qui se détend sans produire de travail externe dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Soient T_0 la température initiale du gaz ou de la vapeur, T_1 la température finale généralement inférieure à T_0, V_0 et V_1 les volumes du gaz ou de la vapeur dans les deux cas, R_0 et R_1 les valeurs correspondantes de la pression interne.

Au commencement de l'expérience, le travail qu'il faudrait développer pour désagréger complétement le gaz ou la vapeur a pour expression R_0V_0, d'après ce qui précède; à la fin, ce travail est réduit à R_1V_1. Il s'est donc effectué, pendant l'expansion du gaz ou de la vapeur, un travail de désagrégation partielle dont la valeur est $R_0V_0 - R_1V_1$; or ce travail ne peut s'accomplir qu'aux dépens de la force vive de l'éther. En appelant mv_0^2, mv_1^2 les forces vives de l'éther au commencement et à la fin de l'expérience, la perte de la demi-force vive a pour équivalent le travail de désagrégation partielle effectué pendant l'expansion du gaz ou de la vapeur :

$$R_0V_0 - R_1V_1 = \frac{1}{2}(mv_0^2 - mv_1^2).$$

D'ailleurs, d'après la relation (5),

$$\frac{1}{2}(mv_0^2 - mv_1^2) = \frac{1}{2}MK(T_0 - T_1)E;$$

par suite

$$R_0V_0 - R_1V_1 = \frac{1}{2}MK(T_0 - T_1)E.$$

Mais en appliquant la relation (6) au commencement et à la fin de l'expérience, on a, en appelant P_0 et P_1 les pressions externes initiale et finale, les deux équations

$$R_0V_0 + P_0(V_0 - \psi) = \frac{1}{2}MKT_0E,$$

$$R_1V_1 + P_1(V_1 - \psi) = \frac{1}{2}MKT_1E.$$

En retranchant ces deux équations et tenant compte de la relation précédente, on obtient, comme résultat,

$$P_0(V_0 - \psi) = P_1(V_1 - \psi).$$

C'est le remarquable théorème de M. Hirn, énoncé comme il suit [1] :

« Lorsqu'une vapeur saturée ou non saturée, sans rendre de travail externe et sans recevoir ou perdre de chaleur, passe de son volume spécifique V_0 à un volume plus grand $V > V_0$, et par suite d'une pression P_0 à une pression plus faible P, il y a toujours égalité entre les produits des pressions externes par les volumes correspondants diminués du volume atomique du corps, pourvu que cette vapeur obéisse dans toutes ses parties infinitésimales à une même loi d'expansion. »

L'auteur ajoute : « A première vue, ce théorème n'a rien qui étonne, car il semble n'être qu'une des formes un peu modifiées de la loi de Mariotte. Pour en faire comprendre d'un coup l'étrange singularité, il me suffira de rappeler qu'une vapeur qui passe d'un volume à un autre sans donner de *travail externe* change toujours de température par suite du *travail interne* qui s'y opère pendant l'expansion, et qu'ainsi le terme $P_0(V_0 - \psi)$ répond toujours à une température très-différente de celle que prend le corps en passant de V_0 à $V > V_0$. »

13. Il est aisé de voir que le théorème de M. Hirn n'implique aucune contradiction avec la loi de Mariotte. En effet, cette dernière loi ne s'applique qu'à un gaz parfait, et on a alors

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}.$$

D'ailleurs, dans le cas des gaz parfaits, le volume ψ est négligeable, et le théorème de M. Hirn peut s'écrire sim-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 48.

plement

$$P_0 V_0 = P_1 V_1.$$

Pour que la loi de Mariotte et le théorème de M. Hirn puissent exister simultanément, il faut donc que les deux températures T_0 et T_1 soient égales, c'est-à-dire que si un gaz parfait, sans rendre de travail externe et sans recevoir ou perdre de chaleur, passe de son volume V_0 à un volume plus grand V_1, et par suite d'une pression P_0 à une pression plus faible P_1, la température du gaz doit demeurer invariable.

Or, c'est là précisément l'expérience célèbre de M. Joule que l'on a toujours invoquée toutes les fois que l'on a voulu établir que les actions moléculaires sont insensibles dans les gaz. Cela n'est rigoureusement vrai que pour les gaz parfaits : dans les gaz imparfaits, la cohésion, ou, comme on voudra l'appeler, la pression interne, l'attraction au contact, R a une valeur sensible, et l'expansion du gaz est accompagnée d'un abaissement de température. On sait que MM. Joule et William Thompson ont observé un refroidissement sensible de l'acide carbonique et même de l'air atmosphérique.

14. Dans le cas des gaz parfaits, les valeurs de R et de ψ sont négligeables, et la relation (4) se ramène à la forme très-simple

$$PV = \frac{1}{2} MKTE. \tag{7}$$

Examinons d'abord le cas où le gaz se dilate sous la pression constante de l'atmosphère.

En appelant dV l'accroissement de volume qui correspond à une élévation de température dT, l'équation (7) donne immédiatement

$$P\,dV = \frac{1}{2} MKE\,dT. \tag{8}$$

Si l'on considère un gaz parfait sous l'unité de volume

à différentes pressions et à la même température, le poids du gaz M est proportionnel à la pression P d'après la loi de Mariotte; le rapport $\frac{M}{K}$ est constant, et par suite l'accroissement de l'unité de volume du gaz pour une élévation de température de 1 degré est indépendant de la pression. En d'autres termes, *le coefficient de dilatation d'un gaz parfait est indépendant de la pression* (¹).

Ce résultat de la relation (4) est parfaitement d'accord avec les nombres donnés par M. Regnault pour l'hydrogène. Entre 0 et 100 degré, l'unité de volume de ce gaz s'accroît de 0,366 13 sous la pression de l'atmosphère; et de 0,366 16 sous une pression de 2 545 millimètres de mercure ou 3 $\frac{1}{2}$ atmosphères environ. L'accroissement du coefficient de dilatation est donc insensible pour l'hydrogène; cet accroissement est sensible pour l'air atmosphérique; il devient considérable dans le cas des gaz liquéfiables, tels que l'acide carbonique et surtout l'acide sulfureux.

15. Lorsqu'un gaz parfait se dilate sous la pression constante de l'atmosphère, la chaleur consommée en travail interne $A\lambda$ est négligeable, et la relation (3) se réduit simplement à

$$C = K + \frac{1}{M} AP \frac{dV}{dT}.$$

D'après la relation (8),

$$\frac{1}{M} AP \frac{dV}{dT} = \frac{1}{2} K;$$

par suite

(9) $$C = \frac{3}{2} K, \quad \text{ou bien} \quad K = \frac{2}{3} C.$$

Ainsi, *dans les gaz parfaits, la capacité calorifique*

(¹) Le coefficient de dilatation sous pression constante est d'ailleurs indépendant de la température dans le cas des gaz parfaits : cela résulte clairement de la relation (1), comme M. Hirn en a fait la remarque.

absolue doit être égale aux deux tiers de la chaleur spécifique vulgaire, ou, ce qui revient au même, *la chaleur consommée en travail externe lorsque le gaz s'échauffe sous pression constante est égale au tiers de la chaleur spécifique vulgaire.*

Il n'est pas possible de vérifier avec rigueur la relation (9) : toutes les données expérimentales, comme on l'a déjà dit, se rapportent à des gaz qui ne suivent pas la loi de Mariotte. Cependant on peut obtenir une première approximation en prenant les gaz permanents qui se rapprochent le plus de l'état parfait, et en calculant la chaleur spécifique absolue au moyen de l'équation (3), dans laquelle on néglige le travail interne λ (7).

On trouve ainsi les valeurs suivantes :

Hydrogène.....................	2,4448
Azote........................	0,1721
Oxygène......................	0,1551

D'un autre côté, les valeurs de K déduites de la relation (9) sont pour ces trois gaz :

$$\text{Hydrogène..}\quad K = \frac{2}{3} \times 3,409 = 2,272$$

$$\text{Azote......}\quad K = \frac{2}{3} \times 0,2438 = 0,1625$$

$$\text{Oxygène....}\quad K = \frac{2}{3} \times 0,2175 = 0,145$$

Ces dernières valeurs de K sont toutes plus faibles que les premières, et les différences sont pour ces trois gaz :

Hydrogène.....................	0,1728
Azote........................	0,0096
Oxygène......................	0,010

Pour l'azote et l'oxygène, la différence est très-faible ; elle paraît beaucoup plus grande pour l'hydrogène. Mais la chaleur spécifique de ce gaz est très-considérable, et si

l'on divise les différences que nous venons de calculer par les nombres de la première série, on trouve pour ces trois gaz :

Hydrogène . . . . $\frac{0,1728}{2,4448} = \frac{1}{14}$

Azote . . . . $\frac{0,0096}{0,1721} = \frac{1}{18}$

Oxygène . . . . $\frac{0,010}{0,1551} = \frac{1}{15}$

Les différences relatives sont donc à peu près du même ordre pour ces trois gaz : la seule conclusion que l'on puisse tirer de ce calcul est que dans l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, la chaleur consommée en travail interne dans l'échauffement du gaz sous la pression constante de l'atmosphère n'est pas négligeable, mais cependant assez faible pour que la capacité calorifique absolue déduite de l'équation (3) diffère très-peu de la chaleur spécifique absolue déduite de l'équation (9). On voit donc que la relation (9), qui est une conséquence immédiate de la relation générale (4), se trouve d'accord avec l'expérience, si l'on tient compte de ce que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène s'écartent notablement de l'état parfait dans les circonstances où on les observe ordinairement.

16. On arrive à une conclusion analogue en examinant la chalenr spécifique des gaz sous volume constant.

Si l'on appelle C_1 la chaleur spécifique vulgaire sous volume constant fournie par l'expérience, et λ_1 le travail interne accompli à l'intérieur d'un gaz de poids M qui passe de la température T à la température $T + dT$ sous le même volume, on a, d'après le n° 5,

$$\text{(10)} \qquad MC_1 dT = MK dT + A\lambda_1.$$

S'il s'agit d'un gaz parfait, λ_1 est nul, et alors $C_1 = K$, de sorteque, dans les gaz parfaits, la chaleur spécifique sous volume constant devient égale à la chaleur spécifique ab-

solue, et, d'après la relation (9),

$$\frac{C}{C_1} = \frac{3}{2},$$

c'est-à-dire que *le rapport des deux chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant est égal à $\frac{3}{2}$ dans les gaz parfaits.*

Cette conséquence est parfaitement d'accord avec les résultats des expériences de Dulong et de Masson; ainsi, Dulong a déduit de l'étude de la vitesse du son les nombres suivants, pour le rapport $\frac{C}{C_1}$:

Air	1,4172
Oxygène	1,4158
Hydrogène	1,4127
Oxyde de carbone	1,4142
Acide carbonique	1,3382
Protoxyde d'azote	1,3366

On voit que, pour les gaz permanents, le rapport $\frac{C}{C_1}$ se rapproche très-sensiblement du nombre $\frac{3}{2}$ auquel conduit la théorie précédente dans le cas des gaz parfaits, tandis que pour les gaz liquéfiables, où le travail interne est beaucoup plus sensible, le rapport $\frac{C}{C_1}$ s'écarte très-notablement de la limite $\frac{3}{2}$.

17. Soit que la dilatation ait lieu sous pression constante ou sous volume constant, la chaleur consommée en travail interne n'est pas négligeable dans les expériences qui ont fourni l'une ou l'autre des chaleurs spécifiques vulgaires : il est nécessaire d'insister sur ce fait important.

Lorsqu'il a été question de déterminer la constante X (7), nous avons trouvé un nombre égal aux $\frac{14}{17}$ de l'équivalent

mécanique de la chaleur; notre théorie exigerait ce nombre 425 lui-même, *si le gaz était pris à l'état parfait*, ce qui n'a pas lieu dans les expériences ordinaires.

Il est aisé de voir que la méthode de Mayer peut conduire à une valeur beaucoup plus exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur que l'équation (4). La méthode de Mayer revient en effet à retrancher les deux équations (3) et (10), ce qui donne d'abord

$$\mathrm{M}(\mathrm{C}-\mathrm{C}_1)=\mathrm{AP}\frac{d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}}+\mathrm{A}\frac{\lambda-\lambda_1}{d\mathrm{T}}.$$

Si l'on néglige dans cette relation la différence $\lambda-\lambda_1$, on obtient, après une transformation évidente, la formule bien connue

$$\mathrm{E}=\frac{\alpha\,\mathrm{PV}}{\mathrm{M}(\mathrm{C}-\mathrm{C}_1)},$$

dans laquelle α est le coefficient de dilatation du gaz. Au moyen de cette formule on peut obtenir une valeur assez exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur, lorsqu'il s'agit des gaz permanents, dans lesquels le travail interne est peu sensible. Cette formule est applicable toutes les fois que la différence $\lambda-\lambda_1$ est négligeable; au contraire, pour déterminer la constante X du n° 7, nous avons négligé une quantité λ évidemment supérieure à $\lambda-\lambda_1$. Il est donc bien aisé de voir que la relation (4) peut subsister en toute rigueur, quoiqu'elle conduise en apparence à un résultat sensiblement différent : la raison simple est qu'une relation, vraie seulement dans le cas d'un gaz parfait, a été transportée, faute de données expérimentales suffisantes, à des gaz qui s'écartent notablement de l'état parfait.

18. En associant la relation (4) ou les relations qui en dérivent à la loi de Dulong sur les chaleurs spécifiques, on arrive à de nouvelles conséquences; mais avant de les signaler, il importe de fixer le véritable caractère de cette loi, qui est l'objet d'un important chapitre dans l'ouvrage de M. Hirn.

Dans le cas des gaz simples, l'ancien énoncé de la loi de Dulong est celui-ci : « Le produit du poids atomique des gaz simples par la chaleur spécifique vulgaire sous pression constante est une quantité constante. » On sait que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote satisfont exactement à cette loi, tandis que le chlore et le brome s'en écartent notablement.

A cet ancien énoncé M. Hirn substitue le suivant : « Le produit du poids atomique par la chaleur spécifique absolue est une quantité constante. »

D'après la relation (9), les deux énoncés s'appliquent à la fois aux gaz parfaits ; la chaleur spécifique absolue étant égale dans ce cas aux $\frac{2}{3}$ de la chaleur spécifique vulgaire, *les valeurs du produit constant qui entre dans l'un ou l'autre de ces énoncés sont alors entre elles comme les nombres* 3 *et* 2; c'est ce qui a lieu pour les gaz permanents, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

M. Wœstyn [1] a fait une hypothèse très-simple dans le cas des corps composés : elle consiste à admettre que les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer lorsqu'ils sont libres ou combinés. Il résulte de là que le poids atomique moyen multiplié par la chaleur spécifique doit reproduire la quantité constante qui se rapporte aux corps simples.

M. Hirn admet la même hypothèse, seulement il remplace la chaleur spécifique vulgaire par la capacité calorifique absolue, et alors, pour les corps composés, le produit du poids atomique moyen par la chaleur spécifique absolue est une quantité constante, égale à celle que l'on obtient pour les corps simples.

Il suit de là, comme le remarque M. Hirn, que : « Les » éléments composants se comportent après la combinai-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 295.

» son chimique comme s'ils étaient simplement mêlés, et » que l'union des atomes par l'affinité chimique ne modifie » en rien l'action du calorique sur eux, et ne modifie que » le travail interne qui s'exécute quand nous échauffons » ou quand nous refroidissons les corps. »

Lu loi des chaleurs spécifiques ainsi envisagée acquiert une telle importance, qu'il est nécessaire d'examiner si réellement elle souffre des exceptions. Or M. Hirn admet un peu plus loin « que pour le chlore libre, l'équivalent » représente 3 volumes; pour le chlore combiné avec l'hy- » drogène, il n'en représente plus que 2, tandis que » l'équivalent du chlore représente 4 volumes dans les » chlorures silicique, phosphoreux, arsénieux, titanique, » stannique. » Ces exceptions s'étendent au brome, à l'ammoniaque, aux hydrogènes carbonés, etc.

On peut reconnaître que ces exceptions sont apparentes: sans multiplier les exemples, considérons le chlore libre. Si la loi de Dulong, modifiée par M. Hirn dans le sens de la chaleur spécifique absolue, est exacte pour le chlore libre, la chaleur spécifique absolue du chlore se déduira de la valeur de la constante 15, trouvée pour l'hydrogène en supposant le travail interne négligeable dans ce gaz et en rapportant les équivalents à 100 d'oxygène. L'équivalent du chlore 442,65 correspond à 2 volumes; le poids atomique du chlore est $\frac{1}{2} \times 442,65$ et la chaleur spécifique absolue de ce gaz est

$$K = \frac{15}{\frac{1}{2} \times 442,65} = 0,06775.$$

D'un autre côté, la chaleur spécifique du chlore sous pression constante est

$$C = 0,12099.$$

D'après l'équation (3), la chaleur consommée en travail

interne et externe, lorsque le chlore s'échauffe sous la pression de l'atmosphère, est pour 1 degré,

$$C - K = 0,05324.$$

Si l'on effectue exactement le même calcul pour l'acide carbonique, on trouve

$$C - K = 0,05326,$$

valeur identique à la première. Par suite, si la loi de Dulong modifiée s'applique à l'acide carbonique, comme l'admet M. Hirn, le chlore ne doit pas être considéré comme faisant exception à la loi générale.

19. Il était nécessaire de montrer que la loi des chaleurs spécifiques absolues ne souffre pas d'exceptions, par cela même que cette loi joue un rôle très-important dans l'étude des combinaisons chimiques, des mélanges, des dissolutions, et en général dans tous les phénomènes où la réunion de deux corps différents détermine un dégagement ou une absorption de chaleur.

Si l'on prend deux corps différents de poids M et M′, à la même température T_0, sous la pression constante de l'atmosphère P, pour amener ces corps du zéro absolu à la température T_0, sous cette pression constante P, il faut dépenser des quantités de chaleur Q, Q′ données par la formule (3). En appelant V_0, V'_0 les volumes des deux corps à la température T_0; ψ, ψ' les volumes invariables occupés par les atomes, K, K′ les chaleurs spécifiques absolues, et Λ, Λ' les valeurs du travail interne effectué dans chaque corps,

$$Q = MKT_0 + AP(V_0 - \psi) + A\Lambda,$$
$$Q' = M'K'T_0 + AP(V'_0 - \psi) + A\Lambda'.$$

Supposons qu'on mélange ces deux corps ou qu'on les combine chimiquement sous la pression constante P, et qu'on ramène le mélange ou la combinaison dont le poids est M + M′ à la température initiale T_0 et à la pression P.

Si l'on appelle K'' la chaleur spécifique absolue de ce nouveau corps, la quantité de chaleur qu'il aurait fallu dépenser pour l'amener du zéro absolu à la température T_0 sous la pression de l'atmosphère est, d'après la formule précédente :

$$Q'' = (M + M')K''T_0 + AP(V''_0 - \psi - \psi') + A\Lambda''.$$

$Q + Q' - Q''$ est la chaleur dégagée ou absorbée dans le phénomène quel qu'il soit ; c'est cette chaleur que l'on mesure dans les expériences calorimétriques. Or, d'après la loi des chaleurs spécifiques absolues,

$$MK + M'K' = (M + M')K''.$$

On a donc

$$Q + Q' - Q'' = AP(V_0 + V'_0 - V''_0) + A(\Lambda + \Lambda' - \Lambda'').$$

La chaleur dégagée ou absorbée provient donc, d'une part, de la variation de volume qui accompagne le phénomène ; d'autre part, de la variation qu'éprouve le travail interne. La première partie $AP(V_0 + V'_0 - V''_0)$, qui se rapporte au travail externe, peut s'apprécier facilement dans la plupart des cas ; elle constitue presque toujours une fraction très-faible de la chaleur dégagée ou absorbée

$$Q + Q' - Q''.$$

20. Au point de vue du rôle de l'éther dans les phénomènes thermiques, la loi des chaleurs spécifiques absolues a une signification simple.

Nous avons vu (9) qu'en appelant mv^2 la force vive que possède l'éther renfermé dans un corps à la température T,

$$MKT = Amv^2.$$

Si on appelle mv^2 $(mv^2)_1$, $(mv^2)_2$ les forces vives que possède l'éther dans les deux éléments et dans la combinaison ou dans le mélange ramenés à la température T, la

loi des chaleurs spécifiques absolues donne

$$MK + M'K' = (M + M'')K'',$$

ou

$$MKT + M'K'T = (M + M'')K''T,$$

et, par suite,

$$mv^2 + (mv^2)_1 = (mv^2)_2,$$

c'est-à-dire que la force vive de l'éther dans le mélange ou la combinaison est égale à la somme des forces vives de l'éther dans les deux éléments pris à la même température. La loi des chaleurs spécifiques absolues dans le cas des corps composés peut donc s'interpréter à un point de vue théorique par *la conservation des forces vives de l'éther*, soit qu'il y ait mélange ou combinaison.

21. En laissant de côté toute signification théorique de la loi des chaleurs spécifiques absolues, on peut apercevoir quelques propriétés des gaz qui se trouvent parfaitement d'accord avec l'expérience.

Reprenons d'abord la relation (8) relative aux gaz parfaits :

$$P\,dV = \frac{1}{2}\,MKE\,dT.$$

Si l'on prend tous les gaz parfaits à la même pression sous le même volume, le produit MK est constant d'après la loi de Dulong modifiée par M. Hirn dans le sens de la chaleur spécifique absolue, et, par suite, on arrive à ceci : *le coefficient de dilatation est le même pour tous les gaz parfaits.*

On retrouve ainsi la dernière conclusion des recherches de M. Regnault sur la dilatation des fluides élastiques (¹) : « Les coefficients de dilatation des différents gaz s'approchent d'autant plus de l'égalité que leurs pressions sont plus faibles : de sorte que la loi qui consiste à dire que *tous les gaz parfaits ont le même coefficient de dilatation* peut

(¹) *Relation des expériences*, 1re partie, p. 120.

être considérée comme une loi-*limite* qui s'applique aux gaz dans un état de dilatation extrême, mais qui s'éloigne d'autant plus de la réalité que les gaz sont plus comprimés; en d'autres termes, que leurs molécules sont plus rapprochées. »

Les coefficients de dilatation des gaz permanents pris sous la pression de l'atmosphère ne diffèrent pas sensiblement d'après les expériences de M. Regnault; pour les gaz liquéfiables, les coefficients de dilatation sont beaucoup plus forts, et ils présentent entre eux des différences considérables.

22. On peut rendre aisément compte de ces inégalités en admettant que dans la relation (4) les valeurs de R et de ψ ne soient pas négligeables.

Soient dV, dR les accroissements du volume et de la pression interne pour une élévation de température dT, on obtient, en différentiant la relation (4),

$$(R + P)\,dV + (V - \psi)\,dR = \frac{1}{2}\mathrm{MKE}\,dT,$$

d'où

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{MKE}}{P} - \frac{1}{P}\left[R\frac{dV}{dT} + (V - \psi)\frac{dR}{dT}\right].$$

Il suffit d'admettre que la parenthèse ait une valeur sensible pour rendre compte des écarts fournis par les gaz dans lesquels R et ψ ont des valeurs sensibles.

On peut d'ailleurs déduire de cette équation une valeur approchée de la pression interne lorsqu'on connaît le coefficient de dilatation d'un gaz. Considérons, par exemple, l'azote, dont le coefficient de dilatation est 0,00367; le terme $\frac{1}{2}\frac{\mathrm{MKE}}{P}$ est facile à calculer. Le poids d'un mètre cube de gaz à zéro est $M = 1^{k},2932 \times 0,9713$; d'ailleurs,

$$K = \frac{2}{3} \times 0,2438, \quad E = 425, \quad P = 10333;$$

le calcul donue

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{MKE}}{\mathrm{P}} = 0,00419.$$

La relation précédente peut alors s'écrire; dans le cas de l'azote,

$$0,00367 = 0,00419 - \frac{1}{\mathrm{P}}\left[\frac{\mathrm{R}\,d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}} + (\mathrm{V} - \psi)\frac{d\mathrm{R}}{d\mathrm{T}}\right],$$

ou

$$\frac{1}{\mathrm{P}}\left[\mathrm{R}\frac{d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}} + (\mathrm{V} - \psi)\frac{d\mathrm{R}}{d\mathrm{T}}\right] = 0,00052.$$

D'ailleurs, à mesure que le gaz s'échauffe sous pression constante, R diminue; le terme $(\mathrm{V} - \psi)\frac{d\mathrm{R}}{d\mathrm{T}}$ est négatif, et, par suite,

$$\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{P}}\frac{d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}} > 0,00052.$$

En remplaçant $\frac{d\mathrm{V}}{d\mathrm{T}}$ par sa valeur 0,00367, on trouve finalement

$$\mathrm{R} > 0,14\mathrm{P}.$$

On arrive au même résultat pour l'hydrogène et l'oxygène, qui ont le même coefficient de dilatation et suivent à peu près exactement la loi des chaleurs spécifiques.

Ainsi, dans ces trois gaz, la pression interne ou la cohésion est, dans la théorie précédente, une fraction très-sensible de la pression atmosphérique; elle s'élève aux quatorze centièmes ou environ au septième de la pression atmosphérique. D'ailleurs, cette valeur de R n'est qu'une approximation grossière; nous avons négligé complétement le terme $(\mathrm{V} - \psi)\frac{d\mathrm{R}}{d\mathrm{T}}$, et de plus nous avons pris pour K la valeur déduite de la relation (9), qui, en réalité, n'est absolument exacte que pour les gaz parfaits.

Il peut paraitre singulier, au premier abord, que si la cohésion atteint une valeur aussi considérable dans les gaz

permanents, ces gaz s'écartent aussi peu de la loi de Mariotte : il est aisé cependant de s'en rendre compte. Reprenons la relation (1) de M. Hirn, et supposons la température constante. Alors

$$(R + P)(V - \psi) = \text{const.},$$

ce qui peut s'écrire

$$PV = \text{const.} + P\psi - R(V - \psi).$$

La loi de Mariotte exige que le second membre soit constant; les écarts proviennent donc de la somme des termes $P\psi - R(V - \psi)$. Quand la pression P augmente, le premier terme $P\psi$ augmente; en même temps les molécules du gaz se rapprochent, et la cohésion du gaz augmente; d'un autre côté, le volume V diminue. On ne peut donc pas dire *à priori* si la variation du terme $P\psi - R(V - \psi)$ correspondante à un excès de pression est positive, négative ou nulle; et on peut concevoir dans tous les cas que cette variation soit faible, même lorsque la cohésion atteint des valeurs assez considérables.

23. En associant la loi des chaleurs spécifiques absolues dans le cas des corps composés avec la relation (4), on arrive à un autre ordre de conséquences.

Considérons deux corps de poids M et M′ et le mélange ou la combinaison qui résulte de leur réunion; appelons K, K', K'' les capacités calorifiques absolues des éléments et du corps qui résulte de leur réunion. La loi des chaleurs spécifiques absolues consiste en ceci :

$$MK + M'K' = (M + M')K'';$$

mais, d'après la relation (4),

$$MK = 2\,\frac{(R + P)(V - \psi)}{TE}.$$

Si nous supposons que les deux éléments et la combinaison ou le mélange soient à la même température T; en reportant les valeurs analogues à MK dans la relation pré-

cédente, et en remarquant que le volume occupé par les atomes dans le mélange ou la combinaison est égal à la somme des volumes atomiques dans les deux éléments, on a :

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} &(R + P)(V - \psi) + (R' + P')(V' - \psi') \\ &\quad = (R'' + P'')(V'' - \psi - \psi'). \end{aligned} \right.$$

Dans cette relation générale, les éléments et le mélange ou la combinaison sont considérés à la même température sous des pressions variables.

Ce résultat de la loi des chaleurs spécifiques absolues et de la relation (4) peut s'énoncer ainsi : *Si l'on considère à une même température deux corps* A *et* B *et le mélange ou la combinaison* C *qui résulte de la réunion de ces deux corps* A *et* B, *le produit du volume interatomique du mélange ou de la combinaison par la somme des pressions interne et externe qui lui correspondent est égal à la somme des produits analogues relatifs aux éléments du mélange ou de la combinaison.*

24. Pour trouver une vérification de cette formule, il suffit de considérer le cas simple du mélange des gaz.

Si l'on considère en effet deux gaz parfaits, les cohésions R, R' et les volumes atomiques ψ, ψ' ont des valeurs insensibles ; il en est de même pour la cohésion du mélange qui résulte de la réunion des deux gaz, et la relation (11) se réduit alors à

$$PV + P'V' = P''V''.$$

C'est précisément la loi du mélange des gaz. Cette loi se retrouve ici comme une conséquence de la loi des chaleurs spécifiques absolues et de la relation (4) : elle se présente d'ailleurs avec le caractère d'une loi-limite rigoureusement exacte dans le cas des gaz parfaits.

Mais on peut faire ici la même observation qu'à la fin du n° 22, et remarquer que la relation précédente peut subsister, même lorsque les cohésions ont des valeurs sensibles. Considérons en effet le cas simple où toutes les pres-

sions P, P', P'' sont égales : alors, d'après la loi du mélange des gaz, le volume du mélange V'' est égal à la somme des volumes des gaz mélangés $V + V'$; c'est sur cette propriété que reposent en chimie les méthodes ordinaires d'analyse par les absorbants.

Il est aisé de voir que la même relation $V'' = V + V'$ peut avoir lieu même lorsque les cohésions ont des valeurs sensibles, comme nous l'avons déjà reconnu. Lorsqu'il s'agit de gaz, les produits tels que $R\psi$ sont négligeables, et si l'on introduit la supposition $P = P' = P''$, la relation (11) devient alors :

$$(12) \qquad (R + P)V + (R' + P)V' = (R'' + P)V''.$$

Si les cohésions R, R', R'' sont égales, le volume V'' est rigoureusement égal à la somme $V + V'$; or nous avons déjà vu que, dans les gaz permanents pris à la même température et à la même pression, les valeurs de la cohésion doivent être peu différentes. On conçoit donc facilement que l'on ne puisse apprécier aucune différence entre le volume du mélange et la somme des volumes des gaz mélangés dans les expériences ordinaires.

25. La relation (11) s'applique soit aux mélanges, soit aux combinaisons chimiques; il en est de même de la relation (12), qui dérive de la première en supposant toutes les pressions externes égales et en négligeant les produits tels que $R\psi$ qui sont généralement très-petits lorsqu'il s'agit de gaz.

L'équation (12) établit une relation entre la cohésion d'un corps composé et les cohésions des éléments qui le constituent dans le cas où le corps composé et ses éléments sont des gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression. Lorsque l'on connaît le volume des éléments et le volume du composé, cette équation permet de déterminer la cohésion du composé en fonction des cohésions des éléments et de la pression externe.

La cohésion du corps composé a pour expression :

$$(13) \qquad R'' = (R + P)\frac{V}{V''} + (R' + P)\frac{V'}{V''} - P.$$

Appliquons cette formule à quelques exemples.

26. Lorsque deux gaz se combinent à volumes égaux sans condensation, chacun des rapports $\frac{V}{V''}$, $\frac{V'}{V''}$, est égal à $\frac{1}{2}$, et

$$R'' = \frac{1}{2}(R + R').$$

Dans ce cas *la cohésion du corps composé est la moyenne arithmétique des cohésions des éléments* : elle est indépendante de la pression externe.

Ainsi dans le bioxyde d'azote, la cohésion du gaz est égale à la demi-somme des cohésions de l'azote et de l'oxygène ; ces deux éléments, étant des gaz permanents, ont des cohésions très-faibles; il en est de même pour le bioxyde d'azote, et ce gaz est aussi permanent.

De même la cohésion de l'acide chlorhydrique est égale à la demi-cohésion du chlore augmentée de la demi-cohésion de l'hydrogène. L'hydrogène est permanent, le chlore est un gaz facilement liquéfiable ; la cohésion du chlore doit donc être de beaucoup supérieure à celle de l'hydrogène, et par suite la cohésion de l'acide chlorhydrique est moindre que celle du chlore. On comprend donc aisément que l'acide chlorhydrique soit plus difficile à liquéfier que le chlore.

Le même raisonnement s'applique aux acides bromhydrique et iodhydrique, et comme d'ailleurs le brome et l'iode sont moins volatils que le chlore, la cohésion augmente en allant du chlore au brome, du brome à l'iode. Par suite la cohésion doit augmenter en allant de l'acide chlorhydrique à l'acide bromhydrique, et de ce dernier à l'acide iodhydrique. En effet l'acide chlorhydrique se liquéfie vers $-80°$ et n'a pas été solidifié; l'acide bromhydrique se

liquéfie vers — 60° et se solidifie vers — 92°; l'acide iodhydrique se liquéfie vers — 40° et se solifie vers — 50°.

27. Lorsque la combinaison de deux gaz est accompagnée d'une condensation, la somme des volumes $V + V'$ est supérieure à V'', et alors la cohésion du composé R'' dépend de la pression externe; elle a pour valeur

$$(14)\qquad R'' = R\frac{V}{V''} + R'\frac{V'}{V''} + \left(\frac{V+V'}{V''} - 1\right)P.$$

Dans les gaz permanents la cohésion est une fraction faible de la pression externe; de sorte que si deux gaz permanents se combinent avec condensation, les deux termes $R\frac{V}{V''}$, $R'\frac{V'}{V''}$ peuvent être très-petits; mais il n'en est pas de même du dernier $\left(\frac{V+V'}{V''} - 1\right)P$, qui est une fraction notable de la pression externe, et d'autant plus grande que la condensation a une valeur plus considérable.

On voit, d'après cela, que si deux gaz permanents se combinent pour former différents composés, *la cohésion sera beaucoup moindre dans le composé qui est formé sans condensation que dans tous les autres*. Dans la série des combinaisons oxygénées de l'azote par exemple, le bioxyde d'azote, formé sans condensation des éléments, est le seul composé qui n'ait pas été liquéfié jusqu'à présent.

Considérons quelques cas particuliers :

1° Les volumes des deux gaz qui se combinent sont entre eux dans le rapport de 2 à 1; la condensation est égale à $\frac{1}{3}$; $V = 2V' = V''$; alors

$$R'' = R + \frac{R'}{2} + \frac{P}{2}.$$

C'est le cas du protoxyde d'azote par exemple, de l'acide sulfhydrique, etc.

2° Dans l'ammoniaque, un volume d'azote V est combiné avec un volume d'hydrogène $V' = 3V$ pour former un

volume $V'' = 2V$ d'ammoniaque : la cohésion du gaz ammoniac est donc

$$R'' = \frac{R}{2} + \frac{3}{2} R' + P.$$

Au lieu de discuter les résultats relatifs à chaque cas particulier, nous examinerons d'une manière générale les variations qu'éprouve la cohésion dans les composés qui sont formés par addition des éléments ou par substitution d'un élément à un autre.

28. Lorsque deux combinaisons C et C_1 correspondent au même volume V'', sont formées des mêmes éléments A et A' et ne diffèrent que par les volumes V et V_1 de l'un des éléments A, le volume du second élément A' étant supposé invariable, les cohésions R'' et R''_1 des deux composés ont entre elles une différence donnée par la relation (14) :

$$R''_1 - R'' = (R + P) \frac{V_1 - V}{V''}.$$

Ainsi *la cohésion croît proportionnellement au nombre de volumes de l'élément* A *ajoutés à la combinaison et proportionnellement à la cohésion de l'élément* A *augmentée de la pression externe.*

Ainsi l'acide carbonique et l'oxyde de carbone sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent la même quantité de carbone; l'acide carbonique contient plus d'oxygène que l'oxyde de carbone. La cohésion de l'acide carbonique est donc supérieure à celle de l'oxyde de carbone, et l'acide carbonique est le seul de ces deux gaz qui ait pu être liquéfié jusqu'à présent.

Le gaz oléfiant et le gaz des marais offrent un autre exemple : ces deux gaz sous le même volume contiennent des volumes égaux d'hydrogène, mais le gaz oléfiant est plus riche en carbone; il doit donc avoir une cohésion supérieure à celle du gaz des marais; le gaz oléfiant seul a pu être liquéfié.

29. Si l'on substitue, dans une combinaison C, à un élément A un autre élément A_1 qui corresponde au même volume que A, sans que le volume V'' de la combinaison soit modifié, l'élément A' étant d'ailleurs supposé invariable, on obtient une nouvelle combinaison C_1 dont la cohésion R''_1 a une valeur différente de R''.

En appelant R_1 la cohésion de l'élément A_1, on a, d'après la formule (14),

$$R''_1 - R'' = (R_1 - R)\frac{V}{V''}.$$

Ainsi *la différence des cohésions dans les deux composés* C_1 *et* C *est proportionnelle à la différence des cohésions des deux éléments* A_1 *et* A.

De sorte qu'en substituant le chlore à l'hydrogène, le brome au chlore, l'iode au brome, on obtient des composés de moins en moins volatils : c'est la généralisation d'une remarque déjà faite (26) à propos des hydracides.

30. Comme application des deux remarques précédentes, considérons la cohésion du cyanogène.

Un volume de cyanogène contient un volume d'azote et un volume de vapeur de carbone dans l'hypothèse généralement admise à propos de la vapeur de carbone.

D'un autre côté un volume d'acide carbonique contient un volume d'oxygène et un demi-volume de vapeur de carbone.

Au point de vue qui nous occupe, le cyanogène dérive de l'acide carbonique par la substitution de l'azote à l'oxygène et l'addition d'un demi-volume de vapeur de carbone. D'après ce que nous savons, la substitution de l'azote à l'oxygène ne modifie pas sensiblement la cohésion ; mais l'addition du carbone, au contraire, a pour effet d'accroître notablement la cohésion ; la cohésion doit donc être plus forte dans le cyanogène que dans l'acide carbonique, et le cyanogène est plus facilement liquéfiable que l'acide carbonique.

31. Lorsqu'il s'agit de combinaisons qui se trouvent à

l'état solide ou liquide, la relation (11) est la seule que l'on puisse employer pour déterminer la cohésion R'' de la combinaison, et comme les volumes atomiques ψ, ψ' ne sont pas en général déterminés jusqu'à présent, les applications de la relation générale (11) sont beaucoup plus restreintes. Cependant cette relation peut encore fournir quelques indications utiles : on en trouve un exemple dans le cas des corps isomères.

L'acide acétique et l'éther méthylformique, par exemple, sont formés des mêmes éléments en mêmes proportions et présentent des propriétés physiques différentes. Ainsi, l'acide acétique bout à 117 degrés, l'éther méthylformique à 33 degrés ; à la même température de 15 degrés, la densité de l'acide acétique est 1,063, celle de l'éther méthylformique est égale à 0,977 [1].

Proposons-nous de comparer les cohésions de ces deux corps, à cette température de 15 degrés. Le premier membre de la relation (11) est le même pour deux corps isomères, le volume atomique $\psi + \psi'$ est également le même ; mais l'acide acétique, étant plus dense que l'éther méthylformique, occupe le plus petit volume, et par suite possède, d'après la relation (11), la cohésion la plus considérable. Ainsi, d'après la formule précédente, *la plus grande cohésion appartient au moins volatil des deux corps isomères.*

32. Jusqu'ici les applications de la relation fondamentale (4) ont porté sur les gaz ou les vapeurs : la raison simple est que, dans les gaz et les vapeurs, la cohésion et le volume atomique ont des valeurs beaucoup plus faibles relativement à la pression extérieure et au volume apparent que dans les corps solides ou liquides, de sorte qu'on peut tirer beaucoup plus facilement parti des formules, sans avoir besoin de connaître les valeurs de R et de ψ pour chaque

(1) Berthelot, *Leçons de la Société Chimique*, p. 102 (1863).

corps en particulier. Mais cependant la relation fondamentale (4) trouve des applications dans l'étude des solides et des liquides; il suffira de citer un exemple.

33. Reprenons la relation (4),

$$(R + P)(V - \psi) = \frac{1}{2} MKTE,$$

et supposons que le corps s'échauffe sous la pression de l'atmosphère. En différentiant cette équation, on a

$$(R + P)\,dV + (V - \psi)\,dR = \frac{1}{2} MKE\,dT$$

ou

$$(15)\qquad \frac{dR}{dT} = \frac{\frac{1}{2} MKE}{V - \psi} - \frac{R + P}{V - \psi}\frac{dV}{dT}.$$

On connaît pour un certain nombre de corps la relation qui lie le rapport $\frac{dV}{dT}$ à la température; mais faute de connaître ψ, on ne peut en général tirer de cette équation un parti avantageux.

Il est toutefois un cas intéressant à examiner, c'est celui où le corps passe par un maximum de densité, comme cela a lieu pour l'eau. Au-dessous de 4 degrés, le volume diminue quand l'eau s'échauffe, $\frac{dV}{dT}$ est négatif, et par suite $\frac{dR}{dT}$ est positif; la pression interne ou la cohésion augmente donc lorsque l'eau s'échauffe à partir de la glace fondante. D'ailleurs, aux températures élevées, la cohésion diminue nécessairement, et *par suite la cohésion doit passer par une valeur maximum.*

La température à laquelle correspond le maximum de R s'obtient en égalant à zéro le rapport $\frac{dR}{dT}$:

$$\frac{1}{2} MKE = (R + P)\frac{dV}{dT}.$$

D'ailleurs, d'après la relation (4),

$$\frac{1}{2}\text{MKE} = \frac{(\text{R}+\text{P})(\text{V}-\psi)}{\text{T}};$$

la température cherchée est donc fournie par la relation

$$\frac{\text{V}-\psi}{\text{T}} = \frac{d\text{V}}{d\text{T}} \quad \text{ou} \quad \psi = \text{V} - \text{T}\frac{d\text{V}}{d\text{T}}.$$

La détermination de la température du maximum de cohésion de l'eau dépend donc de la connaissance du volume invariable occupé par les atomes.

34. L'eau n'est pas le seul corps qui présente le phénomène d'un maximum de cohésion : le soufre en fournit un exemple très-connu. Lorsque le soufre fondu s'échauffe, la cohésion augmente d'abord, atteint une valeur maximum, et décroît ensuite.

On ne peut donc pas affirmer d'une manière générale que la cohésion d'un corps diminue lorsque la température s'élève, quoiqu'il en soit ainsi dans la plupart des cas.

35. Lorsque la cohésion diminue à mesure que la température augmente, on peut déduire des équations (15) et (4) des limites inférieures des valeurs de R et de ψ.

Dans ce cas, en effet, $\frac{d\text{R}}{d\text{T}}$ est négatif, et l'équation (15) montre que R + P est supérieur à

$$\frac{1}{2}\frac{\text{MKE}}{\frac{d\text{V}}{d\text{T}}}.$$

Par conséquent, on obtient, dans le cas qui nous occupe, une *limite inférieure* de R en posant

$$\text{R}+\text{P} = \frac{1}{2}\frac{\text{MKE}}{\frac{d\text{V}}{d\text{T}}}.$$

D'un autre côté, on a, d'après l'équation (4),

$$\psi = V - \frac{1}{2}\frac{MKET}{R+P}.$$

Si l'on remplace, dans cette valeur de ψ, $R+P$ par la limite inférieure que l'on vient de déterminer, on en déduit pour ψ une valeur évidemment trop faible, et cette valeur

$$\psi = V - T\frac{dV}{dT}$$

est alors une *limite inférieure* du volume invariable occupé par les atomes.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DE LA MANNE EN LARMES;

Par M. H. BUIGNET.

Mémoire lu à l'Académie impériale de Médecine, dans sa séance du 14 avril 1868.

Parmi les principes constituants qui entrent comme éléments dans la composition de la manne en larmes, il en est deux surtout que l'analyse a signalés jusqu'ici, la mannite et le sucre. La mannite, qui forme à elle seule plus de la moitié du poids de la manne, est cristallisable et parfaitement définie; et comme on peut l'extraire directement à un grand état de pureté, il n'y a aucun doute à concevoir, ni sur sa nature, ni sur ses propriétés les plus essentielles. Quant au sucre, bien que les efforts de la Chimie n'aient pu réussir jusqu'ici à le présenter à l'état d'isolement, son existence dans la manne n'en est pas moins certaine : on a observé, en effet, que la solution aqueuse de manne fermente au contact de la levûre de bière, qu'elle réduit la liqueur de Fehling, et qu'elle dévie le plan de la lumière polarisée : triple caractère qui appar

tient au sucre, et dont la mannite est absolument dépourvue. Toutefois, la nature de ce sucre nous est encore inconnue ; et si nous ignorons les propriétés caractéristiques de son espèce, nous ne sommes pas mieux fixés sur les relations qu'il peut offrir, quant à son origine, soit avec la mannite, soit avec les autres principes qui l'accompagnent dans la manne.

J'ai eu l'occasion, il y a quelque temps, d'examiner une espèce de manne en larmes qui avait figuré à l'Exposition universelle, et que M. Robinet avait cru devoir signaler à l'attention de la Société de Pharmacie en raison de l'apparence particulière qu'elle présentait. Mon but étant d'y rechercher simplement un mélange de glucose, je la soumis aux divers essais propres à caractériser le sucre, et particulièrement à l'observation optique que je pratiquai comparativement avec une manne d'origine certaine. Le plan de la lumière polarisée ayant subi la même deviation dans les deux cas, je fus amené à conclure, comme j'y étais d'ailleurs porté par les essais de fermentation, qu'il n'y avait point eu falsification par le glucose. Mais, en considérant d'une manière absolue l'action exercée par chacune des deux mannes, je fus frappé de l'énergie particulière qu'elle m'avait présentée, et qui n'était nullement en rapport avec la proportion de sucre signalée par l'analyse.

Je résolus donc d'étudier la nature de ce sucre en mettant à profit les méthodes perfectionnées dont nous disposons aujourd'hui. Les expériences que ce travail rendit nécessaires m'ayant révélé un fait que je n'avais pas d'abord soupçonné, la présence normale de la dextrine dans la manne, je crus devoir compléter ma première étude par celle de ce produit immédiat, afin d'établir nettement son identité, d'apprécier sa proportion dans les diverses espèces, et de mettre en évidence ses rapports d'origine avec la matière sucrée. Ce sont ces diverses études qui font l'objet du présent Mémoire.

La manne qui a servi à mes expériences est une manne en larmes d'origine authentique, reçue de Palerme et récoltée dans de bonnes conditions. Ses fragments étaient volumineux, blancs, friables, pourvus à l'intérieur d'une texture cristalline. Elle contenait 52 pour 100 environ de mannite.

CHAPITRE I.

MATIÈRE SUCRÉE CONTENUE DANS LA MANNE.

Pour arriver à connaître la nature de la matière sucrée contenue dans la manne, j'ai eu recours à trois ordres d'essais, pratiqués dans des conditions très-diverses et pouvant se résumer en trois opérations distinctes, savoir : le dosage du sucre par fermentation, la détermination des propriétés optiques, et la mesure de l'action exercée sur le réactif cupropotassique.

§ 1. — *Dosage du sucre par fermentation.*

10 grammes de manne, prélevés sur la masse totale, de manière à représenter aussi exactement que possible sa composition moyenne, ont été triturés avec la quantité d'eau nécessaire pour former 50 centimètres cubes de dissolution. Celle ci a eu lieu d'une manière complète, et c'est à peine s'il est resté quelques traces de matière en suspension. J'ai pris alors 10 centimètres cubes de cette liqueur correspondant à 2 grammes de manne, et, après y avoir mêlé une très-petite quantité de levûre de bière, je les ai introduits dans un tube gradué de 100 centimètres cubes rempli de mercure et renversé sur le mercure. La température extérieure étant de + 25 degrés, la fermentation n'a pas tardé à se produire. Elle s'est montrée d'abord très-active, puis bientôt elle s'est ralentie; au bout de trois jours, elle paraissait terminée.

J'ai mesuré alors le volume du gaz dégagé, et, en faisant

les corrections nécessaires, tant pour celui qui était à l'état libre que pour celui qui était en dissolution, j'ai trouvé un volume total de $55^{cc},60$. Je me suis assuré, d'ailleurs, que ce gaz était de l'acide carbonique pur.

On admet généralement qu'à la température de + 10 degrés et à la pression de $0^{m},760$, chaque centimètre cube d'acide carbonique dégagé correspond sensiblement à $0^{gr},004$ de glucose sec, $C^{12}H^{12}O^{12}$. En calculant, d'après cette donnée, la proportion de glucose à laquelle correspond le volume d'acide carbonique dégagé dans l'expérience qui précède, on trouve que cette proportion est de $0^{gr},223$ pour les 2 grammes de manne mise en expérience ou de 11,15 pour 100.

Cette proportion de matière sucrée est notablement plus forte que celle qui résulte des analyses exécutées jusqu'ici. Nous verrons bientôt à quoi tient la différence.

§ 2. — *Propriétés optiques de la manne.*

Les propriétés optiques de la manne ont été observées dans trois circonstances distinctes, savoir : sur la manne primitive simplement dissoute dans l'eau ; sur la manne dépouillée de son sucre par fermentation ; sur la manne traitée par un acide faible, dans les conditions où le sucre cristallisable est changé en glucose.

A. *Pouvoir rotatoire direct.* — 100 grammes de manne en larmes ont été triturés avec la quantité d'eau nécessaire pour former 500 centimètres cubes de dissolution. Celle-ci, après avoir été décolorée et filtrée, a été introduite dans le tube de l'appareil à polarisation. Sous l'épaisseur de 3 décimètres, elle a donné lieu, pour le rayon jaune, à une déviation angulaire de $17^{\circ}\,12'$ vers la droite. En rapportant cette déviation à la manne elle-même, considérée hypothétiquement comme un principe homogène et défini, on en peut déduire son pouvoir rotatoire direct, qui est alors représenté par l'expression $[\alpha]_j = +\,28^{\circ}\,40'$.

On sait que la mannite est complétement indifférente à l'égard de la lumière polarisée. Si donc la propriété optique que possède la manne devait être rapportée tout entière à la matière sucrée qu'elle renferme, il faudrait que celle-ci eût un pouvoir rotatoire très-énergique, et qu'elle surpassât même sous ce rapport toutes les matières sucrées jusqu'ici connues. En effet, le dosage par fermentation ayant fixé à 11, 15 pour 100 la proportion de sucre contenue dans la manne, le pouvoir rotatoire de ce sucre se trouverait représenté, dans l'hypothèse qui précède, par

$$+28°40' \times \frac{100}{11,15} = +257° 6'.$$

M. Berthelot, dans les recherches très-nombreuses et très-soignées qu'il a faites sur diverses espèces de manne, particulièrement sur celles de Briançon, d'Australie et de Turquie, nous a fait connaître plusieurs sucres nouveaux caractérisés, entre autres propriétés, par une action très-puissante sur le plan de polarisation de la lumière. Il n'était donc pas impossible que le sucre contenu dans la manne en larmes fût lui-même un sucre spécial, jouissant en réalité du pouvoir extraordinaire dont il vient d'être question. Mais l'expérience suivante est venue dissiper tous les doutes à ce sujet.

B. *Pouvoir rotatoire après fermentation.* — Ayant mêlé une petite quantité de levûre de bière à la solution qui précède, j'ai placé le vase qui la contenait dans un lieu chaud et tranquille. La fermentation alcoolique n'a pas tardé à s'y manifester. Bientôt elle est devenue très-active, et, au bout de trois jours, la totalité du sucre avait disparu. Or, en observant au polarimètre la liqueur ainsi dépouillée, j'ai constaté que, sous l'épaisseur de 3 décimètres, elle donnait lieu, pour le plan de polarisation du rayon jaune, à une déviation angulaire de 16° 27' vers la droite. Le pouvoir rotatoire de la manne, déduit de cette

nouvelle observation, s'est trouvé exprimé par

$$[a]_j = + 27^o 25'.$$

Ainsi, chose très-digne de remarque, toute la matière sucrée avait été détruite par fermentation, et le pouvoir rotatoire de la manne était resté sensiblement le même.

Deux conséquences découlent de cette observation :

La première est que la matière sucrée contenue dans la manne n'exerce qu'une très-faible action sur la lumière polarisée, puisqu'elle peut disparaître sans que les propriétés optiques de la solution s'en trouvent sensiblement affaiblies ;

La seconde est qu'à côté de la mannite, qui n'a pas d'action, et de la matière sucrée, qui n'en a qu'une très-faible, il existe dans la manne une substance douée d'un pouvoir dextrogyre considérable, et capable, d'ailleurs, de conserver ce pouvoir même après trois jours d'une fermentation très-active. L'expérience nous montrera bientôt que cette substance est la *dextrine*.

C. *Pouvoir rotatoire après l'action des acides.* — On sait que, par l'action des acides, le sucre de canne et en général tous les sucres dextrogyres changent de signe et deviennent lévogyres. C'est ce qu'on exprime en disant qu'ils sont intervertis.

La matière sucrée de la manne paraissant constituée, d'après le résultat précédent, par deux sucres de propriétés inverses, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre, il y avait lieu de rechercher si le premier de ces sucres était susceptible de s'intervertir sous l'action des acides, auquel cas la manne devait se trouver modifiée, sinon dans le sens, au moins dans l'énergie de son pouvoir rotatoire.

A cet effet, 100 centimètres cubes de la solution primitive contenant 20 grammes de manne ont été additionnés de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. Le mélange a été porté graduellement jusqu'à l'ébullition, qui a été main-

tenue pendant une minute. Après le refroidissement, le volume primitif de 110 centimètres cubes ayant été rétabli, la solution a été filtrée et portée dans le tube du polarimètre. Sous l'épaisseur de 3 décimètres, elle a donné lieu, pour le plan de polarisation du rayon jaune, à une déviation angulaire de 14° 4′ vers la droite, correspondant, pour la manne elle-même, à un pouvoir rotatoire

$$[a]_j = +25^\circ 47'.$$

On voit, d'après cela, que, par l'action de l'acide sulfurique faible, le pouvoir optique de la manne a diminué d'une manière très-sensible (25° 47′ au lieu de 28° 40). Mais en produisant cet effet, dont le sens, d'ailleurs, pouvait être prévu, l'acide sulfurique a-t-il porté son action sur le sucre dextrogyre qu'il aurait interverti, ou sur la matière étrangère au sucre dont il aurait affaibli le pouvoir rotatoire? C'est là un point qui ne saurait être décidé dès à présent, et qui sera résolu par les expériences dont nous allons maintenant rapporter les résultats.

§ 3.— *Action sur le réactif cupropotassique.*

L'action exercée par la solution de manne sur le réactif cupropotassique (liqueur de Fehling), dans les conditions où son pouvoir optique avait été observé, formait un complément très-utile des précédentes études; car c'est en combinant les indications fournies par les trois méthodes, que je pouvais arriver à une notion quelque peu précise sur la nature et la proportion des deux sucres qui constituent la matière sucrée de la manne.

On sait que la mannite n'exerce aucune action sur la liqueur de Fehling, ni à froid, ni à chaud (Wittstein, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. III, p. 474).

Le sucre de canne, et en général les sucres cristillisables de la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ n'exercent eux-mêmes aucune action réductrice sur cette liqueur.

Au contraire, le glucose et, en général, tous les sucres incristallisables de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ réduisent à l'ébullition le réactif cupropotassique. Ces sucres offrent, d'ailleurs, ce caractère commun, au point de vue chimique, que leur pouvoir réducteur est exactement le même, malgré la diversité de leur origine, et malgré la différence de leur action sur la lumière polarisée.

Quant à la dextrine, l'action qu'elle exerce sur la liqueur de Fehling n'a pas été établie d'une manière nette. Ce que l'on sait à cet égard se borne à l'assertion suivante de Trommer : « Quand on mélange une solution de » dextrine avec un peu de potasse caustique, et qu'on y » ajoute goutte à goutte une solution étendue de sulfate de » cuivre, le mélange devient d'un bleu foncé et reste limpide à froid; mais si on le chauffe au-dessus de 85 degrés, » il ne tarde pas à déposer un précipité rouge cristallin de » protoxyde de cuivre. La gomme arabique ne présente » pas cette réaction. » (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 360.)

D'après ces différences que l'action de la liqueur de Fehling établit entre les divers sucres et leurs congénères, il m'a semblé qu'il y avait un parti utile à tirer de cette action, en l'observant successivement sur la manne primitive et sur la manne dépouillée de son sucre par fermentation, avant qu'elles aient subi l'action des acides, et après que ceux-ci ont exercé leur influence.

La liqueur de Fehling qui a servi pour ces expériences avait été titrée avec soin. On y versait la solution de manne à l'aide d'une burette graduée, et du nombre de divisions exigées pour la décoloration complète du réactif, on déduisait le pouvoir réducteur de la manne pour chacun des cas examinés : je supprime les détails d'expérience pour n'en rapporter que les résultats :

A. *Manne en larmes primitive :*

1° *Avant l'action des acides.* — Le pouvoir réducteur direct exercé sur la liqueur de Fehling par 200 grammes de manne en larmes ordinaire, équivaut à celui qui serait exercé par une quantité de glucose sec égale à .... $13^{gr},33$

2° *Après l'action des acides.* — Le pouvoir réducteur exercé par 100 grammes de manne ayant subi l'action de l'acide sulfurique dans les conditions où le sucre dextrogyre est interverti, équivaut à celui qui serait exercé par une quantité de glucose sec égale à........................ $18^{gr},46$

On voit déjà, par ces deux expériences, que si la manne devait exclusivement à la matière sucrée qu'elle renferme l'action réductrice qu'elle exerce sur la liqueur de Fehling, et si d'ailleurs cette matière sucrée était constituée, comme on peut le supposer *à priori*, par un mélange de sucre réducteur et de sucre non réducteur, il faudrait admettre que 100 grammes de manne renferment $13^{gr},33$ de sucre réducteur, et $18,46 - 13,33 \times \frac{171}{180} = 4^{gr},87$ de sucre non réducteur. Mais il suffit de se reporter au dosage de la matière sucrée par fermentation pour reconnaître qu'elle n'entre pas dans la manne pour une proportion aussi forte ; et, quant à la proportion relative des deux sucres qui la constituent, elle ne saurait être établie qu'en ayant égard aux deux expériences qui suivent :

B. *Manne dépouillée de son sucre par fermentation :*

1° *Avant l'action des acides.* — Le pouvoir réducteur exercé par 100 grammes de manne ayant perdu tout son sucre par fermentation, équivaut à celui qui serait exercé par une quantité de glucose sec égale à $6^{gr},28$

2° *Après l'action des acides.* — Le pouvoir réducteur exercé par 100 grammes de manne ayant perdu tout son sucre par fermentation, et ayant ensuite subi l'action des acides dans les conditions précitées, équivaut à celui qui serait exercé par une quantité de glucose sec égale à 6gr,94

Ces deux résultats sont dignes de remarque à un double titre :

En premier lieu, ils montrent que le pouvoir réducteur de la manne n'est pas dû exclusivement à la matière sucrée qu'elle renferme, puisque, lorsqu'on détruit cette matière sucrée par fermentation, l'action réductrice est encore très-sensible et très-marquée. En second lieu, ils fournissent des indications précieuses et suffisamment exactes sur la nature et la proportion de la matière sucrée contenue dans la manne.

En effet, les deux pouvoirs réducteurs que présente la manne *fermentée* avant et après l'action des acides constituent deux coefficients de correction parfaitement applicables à la détermination de la matière sucrée. L'action exercée avant l'action des acides représente celle qui est exercée directement par la matière étrangère au sucre, et l'action exercée après l'action des acides représente celle que cette même matière possède après qu'elle a subi l'action des acides dans des conditions absolument semblables à celles dans lesquelles le sucre non réducteur est changé en sucre réducteur. Il suffit donc de comparer les deux pouvoirs de la manne avant et après la fermentation pour en déduire celui qui appartient à la matière sucrée proprement dite.

L'expérience montre qu'avant la fermentation le pouvoir réducteur de 100 grammes de manne qui n'ont pas subi l'action des acides équivaut à celui de 13gr,33 de glucose; tandis qu'après la fermentation, quand toute la matière sucrée est détruite, les mêmes 100 grammes de manne

ont encore un pouvoir réducteur équivalent à $6^{gr},28$ de glucose. La différence, $7^{gr},05$, entre ces deux pouvoirs représente évidemment celui qui a disparu par l'effet de la fermentation, c'est-à-dire celui qui appartenait réellement à du sucre réducteur fermentescible. On en peut donc conclure que, dans les 100 grammes de manne, il y avait $7^{gr},05$ de sucre immédiatement réducteur ou de glucose ayant la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

L'action des acides sur la solution de manne avant et après la fermentation fournit des indications tout aussi précieuses. En donnant la mesure de l'effet produit par ces acides sur la matière étrangère au sucre, elle permet de connaître, par simple différence, l'effet produit sur la matière sucrée elle-même, et de savoir, par conséquent, quelle est la proportion de sucre qui, n'étant pas réducteur par lui-même, le devient après qu'il a subi l'action de l'acide sulfurique dans les conditions indiquées plus haut.

Ainsi l'expérience montre que, pour la manne qui n'a pas fermenté, le pouvoir réducteur communiqué par l'action des acides à 100 grammes de manne équivaut à celui de $18^{gr},46 - 13^{gr},33 = 5^{gr},13$ de glucose; tandis que, pour la manne qui a fermenté, le pouvoir réducteur communiqué par l'action des acides dans les mêmes circonstances équivaut à $6,94 - 6,28 = 0^{gr},66$ de glucose seulement. On peut donc admettre que la différence, 4,47, représente le poids de glucose qui s'est formé dans 100 grammes de manne sous l'influence des acides; mais on doit admettre également que ce glucose s'est formé aux dépens d'un sucre non réducteur, puisqu'il se produit dans la manne non fermentée, et qu'il ne se produit plus dans la manne fermentée. En attribuant à ce sucre non réducteur la formule la plus ordinaire $C^{12}H^{11}O^{11}$, sa proportion en centièmes dans la manne serait $4,47 \times \frac{171}{180} = 4,25$ pour 100.

En résumé, les essais par la liqueur de Fehling con-

duisent à admettre que 100 grammes de manne en larmes renferment $11^{gr},30$ de matière sucrée fermentescible, savoir : $4^{gr},25$ de sucre non réducteur et $7^{gr},05$ de sucre réducteur.

Ces résultats offrent un certain degré de précision en raison même des corrections qu'ils ont subies, et l'on voit que, par l'effet de ces corrections, la proportion de matière sucrée se trouve amenée à un chiffre (11,30 pour 100) qui s'accorde assez exactement avec celui qui résulte du dosage par fermentation.

Nature spéciale des deux sucres. — Si maintenant nous cherchons à pénétrer plus avant dans l'étude des deux sucres réducteur et non réducteur, nous voyons, en nous reportant aux résultats fournis par l'observation optique avant et après la fermentation, que l'action exercée par la matière sucrée totale est exactement celle qui serait exercée par un mélange de sucre de canne et de sucre interverti.

En effet, la solution qui a servi aux essais optiques représentait 100 grammes de manne sous le volume de 500 centimètres cubes. Elle contenait donc, d'après le dosage établi par la liqueur de Fehling, $7^{gr},05$ de sucre réducteur et $4^{gr},25$ de sucre non réducteur. Or, cette solution, observée à la teinte de passage dans un tube de cinq décimètres, a donné lieu :

Avant la fermentation, à une déviation angulaire de..	$+ 28^{\circ}40'$
Après la fermentation, à une déviation angulaire de..	$+ 27^{\circ}25'$

La différence $= 1^{\circ}15'$ exprime donc la déviation angulaire que la matière sucrée produisait dans le premier cas, et qu'elle n'a pu produire dans le second parce qu'elle a été détruite par fermentation. Il s'agit de savoir si cette déviation angulaire correspond à celle qui serait exercée à la fois par $7^{gr},05$ de sucre interverti à pouvoir rotatoire — 26 degrés, et par $4^{gr},25$ de sucre de canne à pouvoir rotatoire $+ 73^{\circ}8'$.

L'expression générale $[a] = \frac{aV}{lp}$ conduit nécessairement à la formule $a = \frac{[a] lp}{V}$, laquelle permet de calculer très-facilement la déviation angulaire produite par chacun des deux sucres dans les conditions de poids, de volume et de longueur de tube où ils se sont trouvés placés. On a ainsi :

Sucre de canne..... $a = \frac{+73°8 \times 5 \times 4{,}25}{500} = +3°07'$

Sucre interverti.... $a = \frac{-26 \times 5 \times 7{,}05}{500} = -1°50'$

Ces deux déviations angulaires de sens opposé se produisant simultanément dans la solution de manne équivalent à une déviation unique égale à $+1°17'$. C'est là, en effet, à très-peu de chose près, l'affaiblissement qu'a éprouvé la déviation angulaire de la solution de manne lorsque celle-ci a eu perdu tout son sucre dextrogyre et lévogyre par fermentation. Il y a donc de fortes raisons pour croire que les deux sucres réducteur et non réducteur sont du sucre de canne et du sucre interverti.

CHAPITRE II.

PRÉSENCE DE LA DEXTRINE DANS LA MANNE.

Toutes les études qui ont été entreprises jusqu'ici sur la composition chimique de la manne nous montrent que les poids réunis de la mannite, du sucre et de l'eau ne représentent pas, à beaucoup près, le poids de la manne mise en expérience. Il y a donc une proportion assez considérable (30 pour 100 environ) de matière étrangère dont la nature est encore indéterminée, et qui figure dans les diverses analyses sous les noms vagues de *matière nauséeuse incristallisable*, *matière gommeuse*, *matière mucilagineuse*, etc., etc.

L'énergie avec laquelle cette substance dévie vers la droite le plan de la lumière polarisée nous a offert un premier rapprochement entre sa nature propre et celle de la dextrine, qui tire son nom, comme on sait, de cette propriété remarquable. Nous allons en constater un second plus marqué encore dans la manière dont elle se comporte avec les acides ou les ferments. On sait que la dextrine, dans ces conditions, s'assimile deux équivalents d'eau et se transforme en glucose fermentescible. En est-il de même de la matière indéterminée contenue dans la manne?

§ 1. — *Action des ferments.*

10 grammes de manne ont été délayés et dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour former 50 centimètres cubes de dissolution. A l'aide d'une pipette très-exactement jaugée, j'ai prélevé 5 centimètres cubes de ce liquide représentant 1 gramme de manne; je les ai introduits dans un tube à fermentation, et j'y ai ajouté une très-petite quantité de levûre de bière préalablement délayée dans 2 centimètres cubes d'eau distillée. Le tube rempli de mercure et renversé sur le mercure a été installé en un lieu qui a conservé pendant tout le temps des observations une température supérieure à + 23 degrés.

Cette manipulation ayant été faite le 1er juillet par une température de 28 degrés, la fermentation n'a pas tardé à se déclarer. J'en ai suivi la marche avec beaucoup d'attention. J'ai noté jour par jour le volume du gaz dégagé, ainsi que les conditions de pression, de température et d'état hygrométrique, et, après avoir ramené chacun de ces volumes aux conditions normales, j'en ai déduit les proportions de sucre en centièmes auxquelles ils correspondaient. Le tableau qui suit donne les nombres obtenus depuis le 1er juillet jusqu'au 30 septembre :

Temps écoulé.	Volume d'acide carbonique dégagé.	Proportion de sucre en centièmes.
	cc	
3 jours.......	28,21	11,28 pour 100.
4 »	30,17	12,07 »
5 »	32,45	12,98 »
6 »	34,39	13,76 »
7 »	35,80	14,32 »
8 »	37,14	14,86 »
15 »	42,67	17,07 »
30 »	46,15	18,46 »
60 »	51,29	20,51 »
90 »	54,05	21,62 »

Le premier résultat qui se dégage de ce tableau est qu'une solution de manne ne fermente pas comme une simple solution de sucre. La fermentation, au lieu d'être prompte et de se compléter en quelques jours, est au contraire lente et progressive, et au bout de trois mois, malgré le concours des circonstances les plus favorables, elle n'est pas encore épuisée.

Il suit de là, comme conséquence nécessaire, que lorsqu'on veut doser par fermentation le sucre contenu dans la manne, on éprouve un certain embarras sur le terme auquel on doit s'arrêter pour la mesure de l'acide carbonique dégagé. Si l'on mesure le volume de ce gaz après deux ou trois jours de fermentation, on trouve qu'il correspond à 10 ou 11 pour 100 de sucre environ. C'est ce qu'a obtenu Thenard dans son ancienne analyse de la manne en larmes (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, juillet 1806); c'est ce qu'a obtenu plus récemment M. Leuchtweiss (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. VIII, p. 278); c'est ce que j'ai obtenu moi-même dans le dosage par fermentation dont j'ai rapporté plus haut les résultats. Si au contraire on ne mesure le gaz dégagé qu'au bout de huit jours, la proportion de sucre à laquelle correspond son volume

corrigé s'élève déjà à près de 15 pour 100. Elle monte à 18 pour 100 au bout d'un mois, et après deux mois de fermentation elle devient égale à 20,5 pour 100, c'est-à-dire à un chiffre double de celui qu'on avait primitivement obtenu.

Il est naturel de considérer comme préexistant dans la manne le sucre qui s'est détruit pendant les deux ou trois premiers jours de fermentation. Mais il faut reconnaître que celui qui ne s'est détruit que d'une manière lente et successive, en donnant lieu, d'ailleurs, aux mêmes produits de transformation, l'alcool et l'acide carbonique, il faut, dis-je, reconnaître que ce sucre s'est formé pendant l'acte même de la fermentation, sous l'influence prolongée de la levûre de bière et des conditions ordinaires de la fermentation du sucre.

Mais aux dépens de quelle substance ce sucre s'est-il successivement formé et détruit? Est-ce aux dépens de la mannite? Évidemment non; car, dans l'examen qui a été fait du liquide fermenté, la mannite s'est retrouvée tout entière, avec les propriétés caractéristiques qui lui appartiennent. Au contraire, la matière indéterminée avait diminué dans un très-grand rapport, et j'ai eu la preuve de sa transformation successive dans l'observation optique de la solution de manne aux diverses périodes de la fermentation. Au bout de trois jours, le pouvoir rotatoire n'était que très-peu modifié, comme nous l'avons vu plus haut, parce que, pendant cette première période, la fermentation n'avait guère porté que sur le sucre préexistant, dont les propriétés optiques sont à peu près neutres. Mais au bout de trois mois ce pouvoir rotatoire s'était tellement affaibli, qu'il ne représentait plus même la moitié de sa valeur primitive.

C'était donc bien la matière optiquement active qui avait donné lieu aux produits de transformation signalés par l'analyse, et il en faut conclure que si elle a, comme la dextrine, un pouvoir dextrogyre considérable, elle a aussi,

comme cette substance, la propriété de se changer en sucre et ultérieurement en alcool et en acide carbonique, sous l'influence des ferments azotés.

§ 2. — *Action de l'acide sulfurique.*

100 grammes de manne ont été broyés et parfaitement délayés dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. Le mélange a été introduit dans un ballon et maintenu à 100 degrés pendant une heure. Au bout de ce temps, la solution qui s'était fortement colorée, a été étendue d'eau distillée de manière à former un volume de 500 centimètres cubes; puis elle a été décolorée par le charbon et soumise à l'observation optique.

Or le pouvoir rotatoire de la manne, qui était originairement de $+ 28°40'$, était tombé, sous l'influence de ce traitement à $+ 13°20'$. Il avait donc diminué de plus de moitié.

Au contraire, le pouvoir réducteur exercé sur le réactif cupropotassique avait augmenté dans un très-grand rapport. Avant toute espèce de traitement, ce pouvoir équivalait à celui de 13gr,33 de glucose pour les 100 grammes de manne mise en expérience. Après le traitement par l'acide sulfurique dans les conditions indiquées, il s'est trouvé égal à 23gr,53, c'est-à-dire à un chiffre presque double du précédent.

Ainsi le pouvoir rotatoire de la manne s'était abaissé; son pouvoir réducteur s'était accru : double circonstance qui prouve que, sous l'influence de l'acide sulfurique comme sous l'influence d'un ferment azoté, la matière indéterminée de la manne se transforme en glucose immédiatement et directement réducteur.

§ 3. — *Extraction de la dextrine.*

Les indications théoriques fournies par les expériences qui précèdent conduisent à admettre que la matière étran-

gère qui, dans la manne en larmes, accompagne la mannite et le sucre, se rapproche de la dextrine par l'ensemble de ses propriétés les plus essentielles. Il était nécessaire cependant de vérifier cette analogie par des essais analytiques pratiqués sur la manne elle-même en vue d'extraire la substance dont il s'agit, et d'étudier les caractères qui lui appartiennent dans son état de pureté. C'est à quoi je suis parvenu par l'emploi de l'alcool à divers degrés de concentration.

L'alcool à 70 degrés, et même l'alcool à 80 degrés centésimaux, n'ont que très-peu de prise sur les matériaux qui composent la manne en larmes. Triturée avec l'un ou l'autre de ces deux liquides, cette substance se rassemble en une masse glutineuse, élastique, et c'est à peine si l'alcool se charge de quelques principes.

Mais si l'on abaisse à 70 centésimaux le degré de l'alcool employé, la manne est promptement et facilement désagrégée. Aucune trace de mannite n'est dissoute à froid ; le sucre au contraire et la matière analogue à la dextrine sont entraînés en dissolution. Voici d'ailleurs le mode opératoire tel que je l'ai pratiqué :

Manne en larmes.............	200 grammes.
Alcool à 70 degrés centésimaux..	400 »

La manne, triturée avec des quantités successives d'alcool, est amenée d'abord à l'état de pâte, puis à l'état de pulpe parfaitement divisée, et finalement à l'état d'une bouillie très-claire que l'on jette sur un filtre. Celui-ci retient la mannite, qu'on lave avec de nouvel alcool à 70 degrés. Le liquide qui provient de la filtration est de couleur jaune ambrée; son action sur la lumière polarisée est très-puissante; il renferme en dissolution la dextrine et le sucre.

Pour séparer ces deux principes l'un de l'autre, on concentre la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle ait acquis une con-

sistance sirupeuse, et on la traite encore chaude par dix parties environ d'alcool à 90° centésimaux. Le mélange, d'abord trouble, s'éclaircit bientôt, en formant deux couches distinctes : l'une supérieure, très-fluide, représentant la matière sucrée en dissolution dans l'alcool fort; l'autre inférieure, très-visqueuse, représentant la dextrine en dissolution dans l'alcool faible. On sépare cette dernière couche, on la lave à plusieurs reprises en la traitant par de nouvel alcool à 90 degrés; puis, après l'avoir étendue d'eau, décolorée et filtrée, on la concentre par une douce évaporation au bain-marie, jusqu'à ce que le résidu qu'elle laisse ne perde plus rien de son poids. La matière solide, sèche et cassante qui forme le résidu de cette évaporation présente tous les caractères extérieurs de la dextrine. Elle en offre aussi toutes les propriétés physiques et chimiques, comme cela résulte des constatations suivantes :

1° Elle se dissout très-facilement dans l'eau à laquelle elle communique une consistance gommeuse; elle se dissout également dans l'alcool faible, mais elle est insoluble dans l'alcool fort;

2° Son pouvoir rotatoire déterminé expérimentalement pour le rayon jaune est représenté par $[a]_j = +132° 45'$, c'est-à-dire par un chiffre assez voisin de celui qui représente le pouvoir rotatoire de la dextrine : la petite différence qui existe entre les deux nombres tient à une trace de glucose, que les lavages à l'alcool n'ont pu enlever d'une manière complète;

3° Elle ne fermente pas directement, mais elle se change en sucre fermentescible sous l'action prolongée des acides et des ferments;

4° L'iode ne lui communique aucune coloration;

5° Elle ne donne lieu à aucun précipité lorsqu'on la traite par le sous-acétate de plomb;

6° A l'égard de la potasse et du sulfate de cuivre, elle reproduit la réaction signalée par Trommer comme appar-

tenant à la dextrine, réaction qui la distingue des matières gommeuses et en particulier de la gomme arabique ;

7° Traitée par l'acide nitrique dans les conditions convenables, elle donne de l'acide oxalique, mais ne fournit aucune trace d'acide mucique.

Un pareil ensemble de propriétés me paraît suffisant pour caractériser la dextrine.

§ 4. — *Considérations relatives à la présence de la dextrine dans la manne en larmes.*

Dans une Note insérée au *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, p. 235, Anderson a signalé à l'attention des chimistes une nouvelle espèce de manne, originaire d'Australie, produite par une exsudation spontanée des feuilles de l'*Eucalyptus dumosa*, et connue dans le pays sous le nom de *Lerp*. Cette manne, dont la structure était régulière, offrait ceci de remarquable au point de vue chimique, que la mannite s'y trouvait remplacée par diverses matières, telles que la cellulose, l'amidon, l'inuline, la gomme ; et la proportion de ces quatre substances était telle, que leurs poids réunis représentaient le tiers et au delà de celui de la manne.

De son côté M. Berthelot, dans l'analyse qu'il a eu l'occasion de faire de la *manne du Sinaï* et de la *manne du Kurdistan* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 82) a fait ressortir la composition remarquable de ces deux produits sucrés, qui ne contiennent pas de mannite, mais dans lesquels on trouve, abstraction faite de l'eau qu'ils renferment, jusqu'à 60 pour 100 de sucre de canne, 20 pour 100 de sucre interverti et 20 pour 100 de dextrine.

On voit, d'après ces analyses, que la constatation dans la manne, soit de la dextrine, soit d'une substance capable d'en former comme l'amidon et la cellulose, n'est pas chose absolument nouvelle. Il faut remarquer, toutefois, qu'entre

les produits où cette constatation a été signalée et la manne en larmes qui fait l'objet du présent Mémoire, il n'y a guère de commun que le nom, et que les plus grandes différences existent, tant au point de vue de l'apparence extérieure que sous le rapport de la nature chimique et des propriétés. Tandis que la manne en larmes renferme une matière cristalline, la mannite, qui en est comme le principe essentiel, et qui forme plus de la moitié de son poids, on ne retrouve aucune trace de ce principe ni dans le *Lerp* de l'*Eucalyptus dumosa*, ni dans les mannes du *Sinaï* et du *Kurdistan*. Celles-ci contiennent, il est vrai, indépendamment de la dextrine, les deux espèces de sucre que nous avons trouvées dans notre analyse, savoir le sucre de canne et le sucre interverti; mais la proportion de ces deux sucres, comparés soit entre eux, soit avec les divers principes qui les accompagnent, établit des différences telles, qu'il devient impossible d'assimiler et de confondre la nature chimique des deux ordres de produits. Il suffit de rappeler, par exemple, que la *manne du Sinaï* est liquide, qu'elle renferme une proportion considérable de sucre de canne (60 pour 100), et qu'on n'y rencontre aucune trace de mannite, pour montrer jusqu'à quel point elle diffère de la manne en larmes que nous examinons aujourd'hui.

CHAPITRE III.

RELATION ENTRE LA DEXTRINE ET LE SUCRE CONTENUS DANS LA MANNE EN LARMES.

L'observation directe du pouvoir optique de la manne, combinée avec le résultat du procédé analytique précédemment signalé, m'a conduit à admettre que la dextrine formait le cinquième environ du poids de la manne. Et comme j'avais trouvé que celle-ci renfermait 11,30 p. 100 de matière sucrée, il m'a été facile de constater, en com-

parant les proportions relatives des deux matières, qu'elles correspondaient sensiblement à deux équivalents de la première substance pour un seul équivalent de la seconde.

Cette relation, qui paraît tout d'abord insignifiante, est, au contraire, très-digne de remarque par la constance et l'invariabilité qu'elle présente, non-seulement dans les divers échantillons de manne en larmes, mais encore dans les diverses espèces de manne en sorte qui renferment, comme on sait, plus de sucre et moins de mannite. J'ai fait à cet égard des expériences qui me paraissent démontrer de la manière la plus évidente que, si les quantités absolues de sucre et de dextrine peuvent varier dans la manne, le rapport qui exprime leur proportion relative se maintient toujours le même et toujours égal à deux équivalents de dextrine pour un seul équivalent de sucre.

Parmi les nombreux essais que j'ai faits à ce point de vue, je rapporterai les suivants, qui ont porté sur trois espèces de manne complétement distinctes, savoir : 1° sur une manne en larmes d'assez belle apparence, mais jaunâtre, demi-transparente, et de consistance assez molle pour adhérer fortement aux doigts ; 2° sur une manne en sorte, dite *Manne Géracy*, formant une masse impure constituée par une agglomération de petites larmes soudées entre elles par un sirop coloré ; 3° sur une autre espèce de manne en sorte, dite *Manne Capacy*, caractérisée par sa couleur rouge-orangé et sa consistance poisseuse, contenant, d'ailleurs, plus de larmes que la précédente, et ayant aussi une saveur beaucoup moins sucrée.

J'ai répété sur chacun de ces produits l'opération décrite en détail, p. 292 (Chap. II, § 1), et dont l'objet était de rendre manifeste l'action prolongée de la levûre de bière sur la dextrine. Les trois solutions, préparées comme il a été dit pour la manne en larmes, ont été introduites dans trois tubes distincts, et placées dans les conditions ordinaires de la fermentation alcoolique. Chacune d'elles a donné lieu à un

dégagement d'acide carbonique, qui a été très-abondant pendant les trois premiers jours, et qui s'est continué d'une manière lente et progressive pendant les jours, les semaines et même les mois qui ont suivi. J'ai noté jour par jour le gaz dégagé par chacun des trois liquides, et j'ai déduit des volumes corrigés les proportions de sucre qui leur correspondaient. Je suis arrivé ainsi au tableau suivant dans lequel j'ai cru devoir reproduire les nombres déjà obtenus pour la manne en larmes ordinaire :

Temps écoulé.	Proportions de sucre en centièmes dans les quatre espèces de manne.			
	Manne en larmes ordinaire.	Manne en larmes jaunes.	Manne en sorte Géracy.	Manne en sorte Capacy.
3 jours....	11,28	21,19	23,93	17,82
4 »	12,07	23,24	26,68	19,83
5 »	12,98	24,51	28,40	21,27
6 »	13,76	25,70	29,70	22,42
7 »	14,32	26.94	31,07	23,58
8 »	14,86	27,72	31,90	24,20
15 »	17,07	31,62	36,02	27,37
30 »	18,46	35,96	38,54	29,76
60 »	20,51	39,33	41,18	31,27
90 »	21,62	40,34	43,06	32,89

En considérant comme préexistant le sucre qui s'est transformé par la fermentation pendant les trois premiers jours, on voit que, si sa proportion est de 11,28 p. 100 dans la manne en larmes blanches ordinaire, elle s'élève à 21,19 p. 100 dans la manne en larmes jaunes, à 23,93 dans la manne en sorte *Géracy*, et à 17,82 dans la manne en sorte *Capacy*.

Mais en appliquant à la dextrine, ou plutôt au produit de sa transformation, les nombres qui expriment les dégagements ultérieurs de l'acide carbonique, on voit que ces nombres représentent, pour chaque espèce de manne, des

quantités de dextrine proportionnelles aux quantités de sucre qui s'y trouvaient contenues.

Ainsi le tableau montre que la manne en larmes jaunes et la manne en sorte Géracy contiennent l'une et l'autre deux fois plus de sucre que la manne en larmes blanches ordinaire ; mais il montre également qu'elles doivent renfermer deux fois plus de dextrine, puisqu'au bout du même temps (90 jours par exemple), le volume d'acide carbonique provenant de la transformation de cette substance a été précisément double.

De même la manne Capacy renfermait une fois et demie autant de sucre que la manne en larmes ordinaire. Or on voit, à l'inspection du tableau, que l'acide carbonique provenant de la transformation de sa dextrine est exprimé par un chiffre une fois et demie aussi fort que celui qui représente la dextrine de la manne en larmes ordinaire.

Cette déduction logique des essais par fermentation s'est trouvée confirmée tant par l'observation directe des pouvoirs rotatoires que par les résultats du traitement pratiqué sur chaque espèce de manne, en vue d'en extraire et d'en doser la dextrine. Il semble donc que le sucre et la dextrine soient liés entre eux par un rapport invariable, et que l'un des deux principes ne puisse croître ou diminuer dans une espèce de manne sans que l'autre croisse ou diminue proportionnellement. J'insiste à dessein sur cette relation, parce qu'elle me paraît de nature à jeter quelque lumière sur l'origine de la matière sucrée dans la manne.

Il résulte en effet des études récentes de M. Musculus sur la transformation de la matière amylacée au moyen de la diastase (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 203) que la dextrine n'est pas, comme on l'a cru jusqu'ici, un état intermédiaire entre l'amidon et le sucre, mais qu'elle représente un produit de dédoublement de l'amidon au même titre que le glucose lui-même; que les deux substances, glucose et dextrine, apparaissent

simultanément dès le début de l'opération; qu'elles continuent à se produire tant qu'il reste de l'amidon non transformé; et que si l'on examine le produit quand la transformation est complète et que la diastase a cessé d'agir, on trouve qu'il consiste en un mélange de dextrine et de glucose dans la proportion de deux équivalents de la première substance pour un seul équivalent de la seconde.

Or, c'est précisément ce mélange en proportions définies de sucre et de dextrine que l'analyse chimique nous révèle aujourd'hui dans la manne. Et nous l'y trouvons avec tous les caractères qui lui appartiennent quand il provient de la transformation de l'amidon, notamment avec la propriété de changer sa dextrine en sucre sous l'action prolongée de l'acide sulfurique et de la chaleur. Il est donc naturel d'attribuer la même origine à ce mélange et d'admettre qu'il dérive lui-même de l'amidon transformé en ses deux produits par l'effet d'une action analogue à celle de la diastase.

CONCLUSIONS.

I. La manne en larmes, dans son état naturel, possède un pouvoir rotatoire très-énergique. Ce pouvoir est dextrogyre; sa valeur, rapportée au plan de polarisation du rayon jaune, est exprimée par $[a]_j = + 28^\circ 40'$.

II. Le pouvoir rotatoire de la manne ne tient pas, comme on pourrait le croire, à la matière sucrée qu'elle renferme; car il se retrouve sensiblement le même dans la manne qui a perdu tout son sucre par fermentation.

III. La substance à laquelle est dû ce pouvoir rotatoire est la *dextrine*, que l'analyse chimique n'avait pas signalée jusqu'ici dans la manne en larmes, et qui forme cependant un des principaux éléments de sa composition. Elle entre pour un cinquième environ dans le poids de la manne en larmes,

et pour une proportion beaucoup plus grande dans les diverses espèces de manne en sorte. On peut l'extraire très-facilement : elle offre alors tous les caractères physiques et chimiques qui appartiennent à la dextrine pure.

IV. La matière sucrée contenue dans la manne en larmes est constituée par un mélange de sucre de canne et de sucre interverti. Ces deux sucres se trouvent unis en proportions telles, qu'ils neutralisent, ou à peu près, leur action optique réciproque.

V. Les diverses espèces de manne répandues dans le commerce renferment toutes du sucre et de la dextrine. La quantité absolue de ces deux principes varie considérablement d'une espèce à l'autre ; mais leur proportion relative se maintient constante et invariable. Ainsi, dans les divers échantillons de manne en larmes, comme dans les différentes espèces de manne en sorte, on trouve toujours deux équivalents de dextrine en présence d'un seul équivalent de sucre.

VI. Par la nature comme par la proportion de ses éléments, le mélange de sucre et de dextrine contenu dans la manne se confond avec le produit ordinaire de la saccharification de l'amidon. On peut donc admettre que sa production se rattache à la même cause, et qu'il dérive lui-même de l'amidon qui aurait éprouvé au sein du végétal vivant une transformation analogue à celle qu'il subit par nos moyens artificiels, sous l'action combinée de la diastase et d'une chaleur convenable.

SUR L'EAU OXYGÉNÉE

considérée comme n'étant pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers de tournesol mi-ioduré, employés comme réactifs de l'ozone;

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, séance du 17 février 1868.

Lorsqu'en 1858, à la suite d'études accomplies dans le laboratoire de M. Boussingault, au Conservatoire des Arts et Métiers, j'informai l'Académie qu'il y avait de l'oxygène naissant ou ozone dans l'air atmosphérique [1], en me basant sur l'alcalinité qu'acquérait à l'air de la campagne l'iodure de potassium neutre, alors qu'il conservait sa neutralité dans l'air confiné, je n'ignorais pas que la vapeur d'eau oxygénée partageait avec l'ozone cette propriété de rendre l'iodure alcalin, en le transformant en oxyde de potassium [2]. Mais, à cette époque, on était loin de soupçonner, comme les curieuses expériences de M. Schœnbein et la remarquable interprétation qu'en a donnée M. Dumas [3] ont paru l'établir depuis, que cette vapeur d'eau oxygénée prenait naissance dans un grand nombre de réactions chimiques, particulièrement lors de la combustion lente de diverses matières d'origine minérale ou organique; que, par suite aussi, sa présence dans l'atmo-

---

[1] « Preuve de la présence dans l'atmosphère d'un nouveau principe gazeux, l'oxygène naissant ». (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVI.)

[2] « Nouvelle méthode pour reconnaître et doser l'ozone ». (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII.)

[3] « Allocution sur les développements qu'ont reçus quelques-unes des principales découvertes de Thenard ». (*Compte rendu de la séance annuelle de la Société de secours des Amis des Sciences*, 1861.)

sphère, ou tout au moins sur la surface des feuilles, était non-seulement possible, mais même probable.

A cette objection, M. Fremy, prêtant plus tard l'appui de son autorité, à l'occasion du débat qui eut lieu devant l'Académie sur les observations dites *ozonométriques*, on conçoit l'intérêt que j'avais moi-même à rechercher la vérité, soit pour modifier mes premières déductions, soit tout au moins pour les compléter.

Étant parvenu, dans un travail préliminaire entrepris spécialement pour résoudre cette question, à poser les bases d'une méthode sensible pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée, j'ai pu appliquer cette méthode à la recherche du peroxyde d'hydrogène dans l'air de la campagne, où mes papiers de tournesol vineux mi-ioduré prennent, en quelques heures, une coloration bleue si intense.

C'est le résultat de mes nouvelles études sur ce sujet que je soumets aujourd'hui au jugement de l'Académie.

Je me suis occupé tout d'abord à rechercher l'eau oxygénée atmosphérique dans les premières pluies tombées loin des villes et qui, en lavant l'atmosphère, devaient nécessairement la dissoudre.

Mes essais ayant été négatifs, je la recherchai ensuite dans la rosée qu'on sait être si abondante à la campagne pendant certaines nuits de l'été.

A cet effet, on recueillit de grand matin, le 5 juin 1867, 2 litres de rosée, en passant sur les herbes d'un pré des environs de Rouen, un large mouchoir en calicot bien souple et soigneusement lavé à l'eau distillée. Le ciel n'avait cessé un seul instant d'être étoilé pendant la nuit du 4 au 5 juin et le vent peu agité. Des papiers de tournesol vineux mi-ioduré, à sensibilité différente, qui, le 4 juin à 8 heures du soir, avaient été exposés presque au milieu du pré, sous un hangar, avaient été retrouvés bleuis le 5 au matin. Pendant la nuit, l'air s'était donc montré actif.

Après filtration, la rosée était claire et de couleur ambrée. Cinq centimètres cubes essayés aussitôt, comparativement avec le chloroforme ioduré et l'acide chromique (procédé Schœnbein), n'accusèrent aucune trace de peroxyde d'hydrogène.

Rapportée au laboratoire, on en concentra immédiatement 2 litres par la congélation partielle jusqu'à réduction à 4 centimètres cubes [1]. Deux centimètres cubes furent essayés au chloroforme ioduré et les deux autres à l'acide chromique : les résultats furent encore complétement négatifs.

Dans la supposition que l'eau oxygénée avait pu être détruite par son contact avec l'herbe du pré, et connaissant, en outre, la facilité avec laquelle elle se détruit au contact des corps alcalins, tels que le carbonate et le nitrite d'ammoniaque, on songea à la saisir au milieu de l'air actif, en mettant en contact de ce dernier un vase de verre ou de métal rempli de glace, et en obligeant chaque gouttelette d'humidité condensée à tomber d'une hauteur suffisante dans un récipient, pour se mêler à quelques centimètres cubes d'acide sulfurique très-dilué qui y avaient été préalablement introduits pour acidifier la rosée au fur et à mesure de sa production [2].

L'expérience eut lieu dans la nuit du 12 au 13 juin de la même année. Ciel étoilé, vent faible, grande activité chimique de l'air. Les papiers vineux mi-iodurés sensibles et peu sensibles ont fortement bleui. Rosée recueillie, 360 centimètres cubes : elle est incolore et acide. Pas de trace d'eau oxygénée, en opérant sur 10 centimètres cubes de cette rosée et à l'aide des réactifs ci-dessus, toujours employés comparativement. Concentration par le froid de 200 centi-

---

(1) Cette rosée était neutre au papier de tournesol sensible, mais le produit liquide de la concentration par le froid était légèrement alcalin.

(2) D'après une ancienne observation très-exacte de M. Thenard, les acides donnent beaucoup de stabilité au peroxyde d'hydrogène.

mètres de ladite rosée jusqu'à réduction à 3 centimètres cubes. Pas de traces encore d'eau oxygénée, c'est-à-dire que la liqueur n'en renferme pas $\frac{1}{25\,000\,000}$ de son poids [1].

Pour s'assurer toutefois que ces résultats négatifs n'étaient pas dus à un principe contenu dans la rosée agissant sur le peroxyde d'hydrogène soit pour le détruire, soit pour en masquer la présence, nous avons ajouté à la rosée mise en réserve, c'est-à-dire à 100 centimètres cubes, une proportion d'eau oxygénée s'élevant à $0^{mg},122$. Après mélange intime, cette dissolution oygénée si diluée a été réduite à 3 centimètres cubes par notre méthode de concentration (la congélation partielle), et les réactifs ci-dessus ont alors accusé nettement le peroxyde d'hydrogène. Donc, quand on n'en trouve pas dans la rosée, c'est qu'elle n'en renferme pas.

Mais était-il bien certain que la condensation de l'humidité de l'atmosphère par le contact d'un corps refroidi fût de nature à emprisonner avec elle la vapeur d'eau oxygénée elle-même? D'autre part, la sensibilité des moyens employés pour rechercher le peroxyde d'hydrogène dans l'eau, était-elle en rapport avec celle des papiers de tournesol vineux destinés à faire apprécier l'activité chimique de l'air? Les faits suivants, basés sur la synthèse, répondent à ces questions.

Dans un vase de cristal d'une capacité disponible de 16 $\frac{1}{2}$ litres, et portant à sa paroi une petite ouverture rodée fermée par un bouchon à l'émeri, on rend artificiellement l'air actif, en y incorporant une dose exactement déterminée d'eau oxygénée. Ce vase est hermétiquement clos à sa partie supérieure par un entonnoir dont la pointe fermée à la lampe se rend, par l'intermédiaire d'un entonnoir, dans un tube gradué qu'un dispositif spécial main-

---

(1) Répétée à diverses reprises et sur des rosées différentes puisées dans l'air actif de la campagne, cette expérience donna toujours des résultats négatifs, la rosée *ayant été ou non* additionnée d'acide.

tient à quelques centimètres de distance du fond même du vase. C'est dans ce tube que s'écoule la rosée qui se condense sur l'entonnoir, toujours rempli de glace. La fermeture de la chambre en cristal, par l'entonnoir, est d'ailleurs assurée à l'aide d'une bande en caoutchouc soigneusement ficelée.

Pour rendre l'air actif, on dépose l'eau oxygénée sur le fond du vase, qui lui-même repose sur une plaque métallique portée à une température convenable (18 à 30 degrés). En se volatilisant, le peroxyde d'hydrogène se répartit dans toute la masse de l'air confiné. L'activité chimique de cette atmosphère est d'ailleurs aisément appréciée par des papiers de tournesol mi-ioduré placés à différentes hauteurs sur une tige de verre disposée dans l'intérieur de la chambre en cristal.

Afin de perdre le moins possible d'eau oxygénée, on lave ensuite l'atmosphère, en volatilisant à une faible température, et de la même manière que précédemment, 2, 3 ou 4 centimètres cubes d'eau distillée, qui, à leur tour, se convertissent en rosée.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

I. Eau oxygénée volatilisée au maximum (1) : $0^{mg},354$ HO^2. — Tous les papiers mi-iodurés sont altérés (2).

Rosée recueillie : 4 centimètres cubes. — Le chloroforme ioduré et l'acide chromique y décèlent directement de l'eau oxygénée.

---

(1) Je dis *au maximum*, car une certaine portion de l'eau oxygénée est détruite au moment de sa volatilisation et pendant son séjour dans l'air.

(2) Il arrive assez souvent, dans ces sortes d'expériences, que les papiers réactifs, quoique réellement impressionnés par la vapeur d'eau oxygénée, jaunissent au lieu de bleuir. Cela provient de la condensation de l'iode, que l'insuffisance du mouvement dans cette atmosphère confinée ne volatilise pas; mais en les agitant à l'air libre, surtout après les avoir très-légèrement humectés, ils bleuissent aisément. Aussi m'est-il arrivé presque toujours d'exposer ces papiers, avant de m'en servir, au-dessus d'un vase d'eau chaude, pour les rendre plus humides et par suite plus sensibles.

II. Eau oxygénée volatilisée au maximum : $0^{mg},122$ HO^2. — Seuls les papiers mi-iodurés sensibles ont bleui, les papiers peu sensibles sont demeurés roses.

Rosée recueillie : $2^{cc},5$. — On y décèle directement de l'eau oxygénée.

III. Eau oxygénée volatilisée au maximum : $0^{mg},094$ HO^2. — Seuls les papiers mi-iodurés sensibles ont bleui.

Rosée recueillie : $1^{cc},3$. — On y décèle directement de l'eau oxygénée.

IV. Eau oxygénée volatilisée au maximum : $0^{mg},047$ HO^2. — Aucun des papiers mi-iodurés n'a bleui.

Rosée recueillie : $1^{cc},5$. — Directement, présence douteuse de l'eau oxygénée; mais on n'hésite pas à croire que si on l'avait préalablement concentrée par la congélation partielle, on y eût décelé le peroxyde d'hydrogène.

Durée de ces expériences : quatre, cinq et six heures; température de la chambre de cristal : 18 à 27 degrés.

En somme, il résulte des observations II et III, où les doses de peroxyde d'hydrogène étaient faibles, que les papiers réactifs sensibles furent seuls trouvés bleus (dans leur partie iodurée), tandis que les papiers peu sensibles étaient au contraire demeurés roses; c'est-à-dire, enfin, que l'air s'était montré moins actif dans cette synthèse qu'on ne l'avait observé précédemment dans les expériences faites en pleine campagne. Et cependant la rosée recueillie avait accusé *directement* aux réactifs la présence très-nette de l'eau oxygénée.

Dans une expérience comparative faite à blanc, c'est-à-dire sans addition de peroxyde d'hydrogène, aucun des papiers vineux n'avait bleui, et la rosée obtenue n'a pu fournir la moindre trace d'eau oxygénée.

Il suit de là, que le peroxyde d'hydrogène constaté sur l'eau condensée dans la chambre en cristal ne s'était pas accru d'une manière artificielle pendant la durée de l'observation, et que la vapeur d'eau oxygénée, quand elle est

disséminée dans l'air humide, peut être condensée en même temps que cette humidité.

En conséquence, si l'on n'a pas trouvé d'oxyde hydrique dans la rosée extraite de l'air de la campagne, dont l'activité chimique était cependant fortement accusée, même par le papier vineux peu sensible, c'est que cet air n'en contenait pas.

Conclusion.

Donc la vapeur d'eau oxygénée n'est pas la cause des altérations que l'atmosphère fait subir aux papiers de tournesol mi-ioduré employés comme réactifs de l'ozone.

DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE GAZEUX SERVANT A LA LUMIÈRE OXYHYDRIQUE ET D'UNE NOUVELLE MATIÈRE REMPLAÇANT LA MAGNÉSIE;

Par M. H. CARON.

La magnésie obtenue sous forme de crayon, soit par compression, soit par le procédé humide, en suivant les indications que j'ai données dans mes dernières communications [1], ne peut résister indéfiniment à la chaleur intense qui est produite par la combustion du gaz de l'éclairage mélangé d'oxygène. Il serait même bien difficile de s'en servir avec l'hydrogène pur et l'oxygène, qui donnent lieu à une température plus élevée et par suite à une corrosion plus rapide. Cette usure, cette volatilisation de la magnésie, ne seraient-elles pas dues à une formation de magnésium réduit et sublimé [2] se réoxydant ensuite sous

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 839 et 850.

[2] Nous avons démontré autrefois, M. H. Sainte-Claire Deville et moi, que le magnésium peut se sublimer facilement; c'est aujourd'hui le procédé le plus employé pour purifier ce métal.

l'influence des produits de la combustion? Telle est la question que je me suis posée. On sait, en effet, par les expériences de M. H. Sainte-Claire Deville [1] que l'oxyde de zinc soumis, au rouge intense, à un faible courant d'hydrogène semble se transporter, et vient cristalliser plus loin dans les parties moins chaudes de l'appareil; et cependant à cette température l'oxyde de zinc n'est pas volatil. J'avais d'ailleurs quelque raison de croire, d'après certains faits cités plus loin, que le mélange gazeux nécessaire pour obtenir la lumière la plus grande devait toujours contenir un excès de gaz combustible et réducteur. Je pouvais m'en assurer de deux manières : la première consistait à mesurer, au moyen de compteurs, les volumes respectifs des gazs consommés, et à voir si un volume d'oxygène correspondait exactement à deux volumes d'hydrogène pur; mais en employant ce dernier gaz, si difficile à conserver dans les appareils, il m'était impossible, avec les moyens dont je dispose, de me mettre à l'abri de fuites, peu importantes il est vrai, mais suffisantes pour infirmer le résultat de mes calculs. J'ai préféré opérer en vase clos, et analyser les produits de la combustion correspondant au maximum de lumière. Pour y arriver, j'ai introduit l'extrémité de la lampe, armée de son crayon de magnésie et allumée, dans un ballon de verre (le col en bas), de manière que la partie lumineuse fût au centre; un bouchon, fermant hermétiquement l'ouverture, était muni d'un tube destiné à l'écoulement des produits de la combustion. J'ai réglé alors, au moyen de robinets extérieurs, la proportion des deux gaz de façon à obtenir la plus grande lumière possible dans ces conditions. En opérant ainsi, j'ai toujours recueilli, par le tube de dégagement, de l'eau et de l'hydrogène, avec des traces d'azote venant sans doute de l'hydrogène et de l'oxygène qui n'en étaient pas complétement

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 477.

exempts [1]. D'après cela, il semble démontré que la plus grande somme de lumière correspond toujours à un excès d'hydrogène.

D'un autre côté, lorsqu'on expose à ces températures élevées, et dans les mêmes conditions de composition de gaz, des matières oxydées au maximum, mais susceptibles d'être réduites au minimum par l'hydrogène, on est certain de trouver, après l'extinction, la partie du crayon qui était exposée à la flamme transformée en oxyde inférieur. C'est à ce fait que je faisais allusion en commençant. Ainsi, par exemple, l'acide titanique chauffé dans l'oxygène à la plus haute température ne fond pas; mais, soumis directement à la flamme de la lampe (contenant un excès d'hydrogène), il fond immédiatement, et, de jaune qu'il était, devient bleu et souvent noir. On remarque en outre un phénomène très-curieux : en réglant les gaz de façon à obtenir le maximum de lumière, il se produit un jaillissement d'étincelles, partant du crayon, semblable à celui du fer brûlé dans l'oxygène. C'est vraisemblablement l'acide titanique, réduit d'abord, qui se réoxyde ensuite au milieu de l'air ou de la vapeur d'eau. Le jaillissement s'arrête immédiatement lorsqu'on augmente un peu la dépense d'oxygène.

Les acides tungstique, niobique et tantalique possèdent également cette fusibilité; elle est même portée à un plus haut degré, car, chauffés au blanc dans un creuset de platine au moyen du chalumeau Schlœsing, ils fondent toujours si la flamme contient un excès d'hydrogène. Ils cristallisent en refroidissant et prennent alors une teinte particulière, indiquant un mélange d'oxyde au maximum et d'oxyde au minimum. Les titanates, tungstates, etc., à base de magnésie fondent également et deviennent noirs dans la

---

[1] Lorsqu'on se sert de l'hydrogène obtenu avec le zinc et l'acide chlorhydrique du commerce, on voit le ballon se tapisser de cristaux d'acide arsénieux et la partie qui se trouve au-dessus du bec se recouvrir d'une couche brune d'arsenic métallique.

flamme oxyhydrique; tous ces corps sont donc impropres à l'éclairage. Dans l'espérance de rencontrer une substance absolument fixe, j'ai essayé beaucoup d'autres matières; je vais les passer rapidement en revue.

On sait que la silice, l'alumine, etc., les terres réfractaires, fondent et donnent peu de lumière. La glucyne ne fond pas, elle est au moins aussi éclairante que la magnésie, mais elle est encore plus volatile que ce corps et cristallise avec la même facilité. Les oxydes de chrome, d'uranium, de cérium, de lanthane, fondent légèrement et sont tous plus ou moins volatils; la couleur de leurs cristaux indique toujours une réduction lorsqu'il y a un oxyde inférieur capable d'être formé.

J'ai essayé également le silicate de zircone, dont je connaissais l'infusibilité; mais, comme je m'y attendais, les zircons pulvérisés et agglomérés ont donné très-peu de lumière (ce qui arrive en général avec les silicates). Il me restait à employer la zircone. D'après Berzélius, cette terre a la propriété d'être infusible et de briller d'un éclat éblouissant à la flamme du chalumeau. C'est en effet ce que j'ai trouvé, et de plus elle ne semble pas volatile lorsqu'on la soumet à la chaleur de la flamme oxyhydrique. J'emploie journellement depuis plus d'un mois le même crayon de zircone, que je chauffe sur un angle vif, et je n'ai pu trouver encore aucune trace d'usure, de volatilisation ou de réduction partielle; ce fait est très-important, car, avec un jet de gaz aussi faible que celui de la lampe dont je me sers, la partie de la flamme qui donne la lumière est très-restreinte, et il est nécessaire que la matière incandescente reste toujours à la même distance du bec; à mesure que le crayon s'use, cette distance augmente et la lumière diminue de plus en plus.

L'emploi de la zircone me paraît donc devoir amener dans la production de la lumière oxyhydrique une amélioration notable, car, outre cette qualité précieuse d'être

inusable, elle possède encore des propriétés lumineuses supérieures à celles de la magnésie (dans la proportion approchée de 6 à 5). La zircone, il est vrai, est infiniment plus rare dans la nature que la magnésie, mais elle se trouve dans beaucoup de sables volcaniques et surtout en grande abondance dans des roches zirconiennes, près de Miask, aux environs de l'Ilmensee, au pied de l'Oural [1].

J'ai d'ailleurs trouvé un moyen bien simple d'économiser la matière : je ne mets de zircone qu'à la partie du crayon exposée à la flamme; le reste peut être fait en magnésie ou même en terre réfractaire. La compression soude la zircone à l'autre matière, et la cuisson ajoute encore à la solidité de cette soudure.

Les procédés que j'ai donnés pour la fabrication des crayons de magnésie réussissent également bien avec la zircone.

SUR L'OCCLUSION DU GAZ HYDROGÈNE PAR LES MÉTAUX;

Par M. Th. GRAHAM.

Dans les expériences que j'ai déjà publiées sur l'occlusion de l'hydrogène par le palladium, le platine et le fer, j'ai constaté que l'absorption du gaz était très-incertaine à basse température, mais qu'elle ne manquait pas de se produire toutes les fois qu'on chauffait le métal, soit sous la forme d'éponge, soit à l'état de masse agrégée sous le marteau, et qu'on la laissait refroidir lentement et complétement dans une atmosphère d'hydrogène. J'ai attribué ce fait à la nécessité d'employer une surface métallique absolument pure, condition essentielle à la première action absorbante, ainsi que cela a lieu, d'après l'observation de

(1) Les zircons que j'ai employés pour mes expériences proviennent de cette localité; je les dois à l'obligeance de M. H. Sainte-Claire Deville.

Faraday, pour la feuille ou le fil de platine, lorsqu'ils déterminent la combustion d'un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène. Une nouvelle méthode de charger d'hydrogène ces métaux sous l'influence d'une basse température s'est présentée récemment et ne manque pas d'intérêt.

Lorsqu'on met une plaque de zinc dans l'acide sulfurique étendu, l'hydrogène se dégage abondamment de la surface du métal; mais il ne se produit dans cette expérience aucune occlusion ni rétention du gaz. On devait s'attendre, dans ce cas, à un résultat négatif à cause de la structure cristalline du zinc. Mais qu'on plonge une feuille de palladium dans le même acide, et qu'on le mette en contact avec le zinc, et il se charge aussitôt fortement de l'hydrogène, qui se transporte alors à sa surface. La charge absorbée en une heure par une plaque de palladium assez épaisse, à la température de 12 degrés, s'éleva à 173 fois son volume.

L'absorption de l'hydrogène fut plus frappante encore lorsqu'on se servit de la plaque de palladium comme d'électrode négative plongeant dans l'eau acidulée d'une pile de Bunsen de six cellules. Tandis que l'oxygène se dégageait vivement au pôle positif, l'effervescence au pôle négatif était entièrement suspendue pendant vingt secondes, à cause de l'occlusion de l'hydrogène par le palladium. La quantité observée s'éleva à $200^{vol},4$, et dépassa de beaucoup la quantité d'hydrogène absorbée par la même plaque chauffée, puis refroidie dans une atmosphère du gaz, savoir 90 volumes. Il est digne de remarque que l'hydrogène, bien qu'il pénètre et imprègne sans doute toute la masse du palladium, ne montre pourtant aucune tendance à quitter le métal et à s'échapper dans le vide, du moins à la température de son absorption. Ainsi, une plaque mince de palladium, chargée d'hydrogène par le procédé qu'on vient de lire, fut lavée, séchée dans un linge, puis scellée

à la lampe dans un verre purgé d'air. Lorsqu'au bout de deux mois on brisa le tube sous le mercure, on trouva que le vide était parfait. Aucune trace d'hydrogène ne s'était vaporisée à froid (environ 12 degrés); mais sous l'influence d'une température de 100 degrés et au-dessus, il se dégagea du métal 333 volumes du gaz.

On obtint un résultat semblable en se servant d'un cylindre creux de palladium, de 115 millimètres de long, 12 millimètres de diamètre et 1 millimètre d'épaisseur, comme d'électrode négative plongeant dans l'eau acidulée, et en maintenant le vide dans la cavité du cylindre au moyen d'un aspirateur Sprengel. Il ne pénétra dans cette cavité vide aucune trace d'hydrogène, même au bout de plusieurs heures, quoique le gaz fût sans aucun doute absorbé en quantité considérable par la surface extérieure du cylindre et qu'il en imprégnât toute la masse.

Il paraît donc que, lorsque l'hydrogène est absorbé par le palladium, la volatilité du gaz se trouve entièrement supprimée, et qu'il peut exister en quantité considérable dans les métaux sans manifester aucune tension sensible à basse température. L'hydrogène à l'état d'occlusion cesse par conséquent d'être un gaz, quelle que soit d'ailleurs l'idée qu'on se fait de sa condition physique. On arriva à la même conclusion par une autre série d'expériences qui démontrèrent que, pour être *occlus* par le palladium et même par le fer, l'hydrogène n'exige pas une forte pression, mais qu'au contraire il est encore facilement absorbé par les métaux lorsqu'il se trouve à un haut degré de raréfaction.

Il est facile d'extraire l'hydrogène occlus par le palladium en renversant la position de ce dernier dans la cellule décomposante, de manière à faire dégager l'oxygène sur la surface du métal. L'extraction de l'hydrogène est aussi rapide que l'avait été auparavant son occlusion par le palladium; le métal est complétement privé de gaz par

ce traitement. Lorsqu'on abandonne à l'air le palladium chargé d'hydrogène, il arrive souvent qu'il s'échauffe subitement et perd ainsi complétement son gaz par l'oxydation spontanée.

Le platine peut, ainsi que le palladium, se charger d'hydrogène par l'action voltaïque; mais, comme d'habitude, la proportion du gaz est moindre. La quantité d'hydrogène absorbée dans une cellule voltaïque par du vieux platine sous forme de tube, de l'épaisseur d'un petit creuset ordinaire, fut égale à $2^{vol},19$. On réussit également à chasser le gaz du platine et à l'oxyder, en renversant le platine dans la cellule décomposante. L'hydrogène occlus communiqua, dans ce cas, au platine son pouvoir polarisant bien connu, propriété que conserva le métal après avoir été lavé à l'eau pure, essuyé dans un linge et mis en action par le contact avec l'acide étendu. Le degré de chaleur nécessaire pour chasser l'hydrogène ainsi absorbé par le platine se trouva très-rapproché du rouge, quoique l'absorption du gaz eût eu lieu à basse température.

Le fer doux, abandonné pendant quelque temps en contact avec un acide dilué, absorba 0,57 de son volume d'hydrogène. Cette charge fut retenue à basse température, et ne s'échappa dans le vide qu'après que la température eut été portée presque au rouge. Cette expérience démontre que le fer, comme le platine, ne se laisse pas pénétrer par l'hydrogène à froid, la température nécessaire pour l'émission du gaz étant très-élevée [1].

Tandis que l'hydrogène fut absorbé en quantité considérable par le platine et par le palladium agissant comme électrodes négatives, on n'observa aucune absorption d'oxy-

---

[1] Dans l'ingénieuse expérience de M. Cailletet, il est vrai qu'une mince feuille de fer est pénétrée par l'hydrogène à froid, mais seulement, à ce qu'il semblerait, à la faveur de l'action pénétrante de l'acide, qui s'insinue en même temps dans les pores du métal. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 4 mai 1868.)

gène par des plaques des mêmes métaux jouant le rôle d'électrodes positives. L'oxygène se dégagea en abondance de la surface de ces derniers sans s'y condenser. Une plaque de platine qui avait servi pendant plusieurs heures d'électrode positive, soumise ensuite à l'action de la chaleur dans le vide, donna une petite trace d'acide carbonique, mais point d'oxygène.

La propriété bien connue de l'éponge de platine (ou d'une feuille bien nettoyée) d'enflammer un jet d'hydrogène au contact de l'air paraît dépendre uniquement de l'influence exercée par le métal sur son hydrogène occlus. L'hydrogène semble se polariser, tandis que son attraction pour l'oxygène devient beaucoup plus vive. En soumettant à l'Académie l'explication suivante du phénomène, qu'il me soit permis de réclamer son indulgence à cause du caractère purement spéculatif de l'hypothèse. La molécule gazeuse de l'hydrogène étant envisagée comme une association de deux atomes, un hydrure d'hydrogène, il s'ensuit que c'est l'attraction du platine pour l'atome négatif ou chloryleux de la molécule d'hydrogène qui attache ce dernier au métal. Il y a tendance, imparfaitement satisfaite, à la formation d'un hydrure de platine. La molécule hydrogène est, en conséquence, polarisée, orientée avec sa face positive ou basyleuse tournée en dehors, et son attraction pour l'oxygène reçoit en même temps une vive impulsion. Il est vrai que les deux atomes d'une molécule d'hydrogène sont considérés comme inséparables, mais cette manière de voir n'est pas incompatible avec le remplacement des atomes enlevés pour satisfaire aux affinités de l'oxygène, par d'autres atomes d'hydrogène provenant des molécules environnantes. Il est seulement nécessaire d'admettre qu'une paire de molécules d'hydrogène contiguës réagit à la fois sur une seule molécule d'oxygène extérieur. Elles formeraient de l'eau et laisseraient pourtant une paire d'atomes, ou une seule molécule d'hydrogène, encore attachée au platine.

L'oxydation de l'alcool, de l'éther et de corps analogues, sous l'influence du platine, paraît être aussi, dans chaque cas, une conséquence immédiate de la polarisation de l'hydrogène ou de quelque autre principe oxydable contenu dans ces substances, comme cela arrive dans la combustion de l'hydrogène lui-même.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, de ce qu'un gaz est absorbé par un métal à basse température, il ne s'ensuit pas qu'il doive s'en échapper dans le vide à la même température; il faut souvent un degré de chaleur bien plus élevé pour son expulsion que pour sa première absorption. Cela est surtout vrai de l'oxyde carbonique occlus par le fer. La fonte est beaucoup trop poreuse pour de pareilles expériences, et livre un passage facile à l'oxyde carbonique, comme aux autres gaz, par l'action de la diffusion gazeuse. Même avec le fer malléable il y a une difficulté d'observation, à cause de la durée du temps pendant lequel ce métal continue à dégager l'oxyde carbonique provenant de sa provision naturelle de ce gaz. Mais un tube de fer malléable, d'abord privé de son gaz naturel, n'abandonna que très-lentement l'oxyde carbonique dans le vide (comparativement à l'hydrogène), quoique le volume d'oxyde carbonique que ce métal est susceptible d'absorber soit considérable, se montant à 4 volumes, ce qui dépasse le volume d'hydrogène occlus par le même métal. L'oxyde carbonique ne commença à traverser sensiblement le fer de $1^{mm},7$ d'épaisseur qu'après que la température eut atteint une élévation considérable, et alors le passage du gaz par minute s'éleva

Pour l'oxyde carbonique, à une bonne chaleur rouge.	à $0^{cc},284$	par mètre carré
Pour l'hydrogène.........	à $76^{cc},500$	»

C'est le palladium qui permet d'étudier avec le plus d'avantages la condition de l'hydrogène à l'état d'occlusion

dans un métal colloïdal, la proportion du gaz absorbé étant considérable. Sous la forme de poudre spongieuse, le palladium absorba 655 volumes d'hydrogène, et ainsi chargé ne laissa rien échapper dans le vide à la température ordinaire, mais seulement après que la chaleur eût été élevée à près de 100 degrés. La feuille de palladium forgé absorbe tout autant de gaz. Mais la condition la plus favorable à l'absorption s'obtient lorsqu'on précipite le palladium d'une solution d'environ 1,6 pour 100 de son chlorure, sous forme de métal compacte par l'action de la pile. Le palladium n'est pas du nombre des métaux qui se précipitent facilement de cette manière. Mais on l'obtient pourtant à l'état de lamelles brillantes, en se servant d'un fil mince de platine et d'une seule grande cellule. Le palladium se détache au bout d'un certain temps et présente une surface métallique d'un blanc éclatant du côté qui se trouvait en contact avec le platine, et une surface terne, rappelant l'arsenic métallique, sur la face exposée à l'acide. Ainsi préparé, il ne contient pas d'hydrogène occlus. Mais les minces pellicules métalliques, chauffées à 100 degrés dans l'hydrogène, et abandonnées ensuite pendant une heure à un refroidissement lent dans le même gaz, renfermaient $982^{\text{vol}},14$ de gaz mesurés à la température de 11 degrés sous une pression barométrique de 756 millimètres. C'est l'absorption d'hydrogène la plus considérable que j'aie observée. Le palladium ainsi chargé laisse échapper dans le vide, mais avec une lenteur extrême, quelques traces d'hydrogène à la température ordinaire. Il est représenté en poids par les nombres

Palladium, 1,0020..........	$99^{\text{gr}},27$
Hydrogène, 0,0073........	0 ,72
	100,00

soit dans la proportion de l'équivalent de palladium pour

0,772 équivalent d'hydrogène ([1]), ou approximativement d'équivalent à équivalent, PdH. Mais l'idée d'une combinaison chimique définie est inadmissible pour plusieurs raisons. Il ne se produit aucun changement visible dans le palladium après son association avec l'hydrogène. Les hydrures de certains métaux sont d'ailleurs connus, tels que l'hydrure de cuivre (Wurtz) et l'hydrure de fer (Wanklyn), mais ce sont des substances brunes, pulvérulentes, ne possédant aucune propriété des métaux. On réussit à préparer l'hydrure de palladium lui-même, mais on ne peut le conserver à cause de sa grande instabilité. En se conformant au procédé de M. Wurtz pour la préparation de l'hydrure de cuivre, on fit bouillir du nitrate de palladium dans l'acide sulfurique, et on obtint ainsi un sel rouge cristallin, le sulfate de palladium. On traita une solution de ce sel dans un excès d'acide sulfurique par l'hyposulfite de soude. Il se précipita une poudre noire qui se décomposa bientôt à 0 degré, en dégageant une quantité considérable de gaz hydrogène. Le résidu final était du palladium pur, ayant l'aspect noir amorphe habituel, sans aucune trace de cristallisation. Il est singulier que ce précipité de palladium ne contienne pas d'hydrogène occlus, même après avoir été chauffé, et exposé à une atmosphère d'hydrogène à la manière ordinaire; le noir de palladium ainsi préparé n'absorbe aucune quantité appréciable de ce gaz.

Je suis donc porté à croire que le passage de l'hydrogène au travers d'un métal est toujours précédé de la condensation ou occlusion du gaz. Il faut admettre cependant que la rapidité de pénétration n'est pas proportionnelle au volume du gaz occlus, autrement le palladium serait beaucoup plus perméable à basse qu'à haute température. Une plaque de ce métal fut à peu près complétement épuisée

---

([1]) $H = 1$, $Pd = 106,5$.

d'hydrogène à 267 degrés; mais elle n'en resta pas moins perméable; elle augmenta même en perméabilité à des températures plus élevées encore, sans pour cela devenir perméable en même temps à d'autres gaz. Dans une expérience frappante, on fit passer un mélange, à volumes égaux, d'hydrogène et d'acide carbonique au travers d'un petit tube de palladium dont le diamètre intérieur était de 3 millimètres et l'épaisseur de la paroi de $0^{mm},30$. De la surface extérieure de ce tube, le gaz se dégage dans le vide, à la température du rouge, avec l'énorme vitesse de $1017^{cc},54$ par minute et par mètre carré. Ce gaz ne troublait pas l'eau de baryte : c'était de l'hydrogène pur.

La quantité d'hydrogène retenue par le métal à ces hautes températures peut n'être plus appréciable; mais je pense néanmoins qu'il y existe et qu'il passe au travers du métal par une sorte de cémentation rapide. Cette extrême mobilité est une singulière propriété de l'hydrogène, qui se rattache à la découverte fondamentale, par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, du passage de ce gaz au travers des plaques de fer et de platine à de hautes températures. Le rapide passage du même gaz à travers une feuille mince de caoutchouc paraît plus susceptible d'une explication fondée sur des principes reconnus.

Le caoutchouc de moins de 1 millimètre d'épaisseur, et préalablement imprégné d'hydrogène, perd entièrement son gaz par la plus courte exposition à l'air. Un tube de 2 millimètres d'épaisseur, au travers duquel on fit passer l'un après l'autre, pendant une heure, un courant d'hydrogène et d'acide carbonique, retenait :

	vol.
D'hydrogène	0,0113
D'acide carbonique.........	0,2200

L'absorption est donc dans la proportion de 1 d'hydrogène pour 20 d'acide carbonique; mais la vitesse comparative des deux gaz à travers une feuille de caoutchouc est

comme 1 d'hydrogène à 2 $\frac{1}{2}$ d'acide carbonique, c'est-à-dire que l'hydrogène se meut avec une rapidité huit fois plus grande que celle indiquée par la densité de sa solution. Mais les diffusibilités de ces deux gaz diffèrent entre elles comme 1 d'acide carbonique est à 4,7 d'hydrogène. Le rapide passage de l'hydrogène au travers du caoutchouc s'explique donc en partie par la rapidité avec laquelle le gaz est amené à l'une des surfaces de la feuille et enlevé à l'autre par l'effet de la diffusion gazeuse. De plus, les deux gaz passent au travers de la substance du caoutchouc en vertu de leur diffusibilité *comme liquides*. Si l'on suppose que la diffusibilité de l'hydrogène sous cette forme dépasse autant celle de l'acide carbonique que lorsque les deux substances sont à l'état gazeux, on aura alors, ce semble, une explication satisfaisante du passage rapide de l'hydrogène au travers du caoutchouc.

La diffusion liquide influe également sur la rapide dissémination de l'hydrogène à haute température à travers un métal colloïdal mou, comme le palladium ou le platine. On sait que la diffusion liquide des sels dans l'eau est six fois plus rapide à 100 degrés qu'à zéro. Si la diffusion de l'hydrogène liquide augmente avec la température dans la même proportion, ce doit être un mouvement bien rapide à la chaleur rouge. Quoique la quantité absorbée puisse être réduite (ou le passage rétréci), il se peut aussi que l'écoulement du liquide augmente ainsi de vitesse. Tous ces phénomènes semblent compatibles avec la solution de l'hydrogène liquide dans le métal colloïdal. L'affinité dissolvante des métaux paraît se borner à l'hydrogène et à l'oxyde carbonique; ils ne sont pas pénétrés d'une manière appréciable par d'autres gaz.

DE L'INFLUENCE DES DIVERS RAYONS COLORÉS SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR LES PLANTES;

Par M. Louis CAILLETET.

C'est Priestley qui démontra le premier que les parties vertes des végétaux, exposées aux rayons directs du soleil, purifiaient l'air vicié par la respiration des animaux. Depuis la mémorable expérience du savant anglais, un grand nombre de travaux remarquables et, en dernier lieu, ceux de M. Boussingault ont été publiés sur cette importante fonction de la vie des plantes; il est actuellement démontré que les feuilles et les parties vertes des végétaux jouissent de la propriété de décomposer l'acide carbonique contenu dans l'air, lorsqu'elles sont frappées par les rayons directs du soleil, et de dégager une quantité à peu près équivalente d'oxygène. Dans l'obscurité un phénomène inverse se produit, l'oxygène est absorbé, et il se dégage de l'acide carbonique qui provient de l'oxydation d'une partie du carbone de la plante.

Dans les expériences que j'ai entreprises sur cette question, j'ai eu pour but de déterminer l'action particulière des divers rayons lumineux colorés, ainsi que l'influence des rayons chimiques et calorifiques sur cette singulière décomposition que les plantes opèrent dans des conditions que la science ne sait pas reproduire artificiellement.

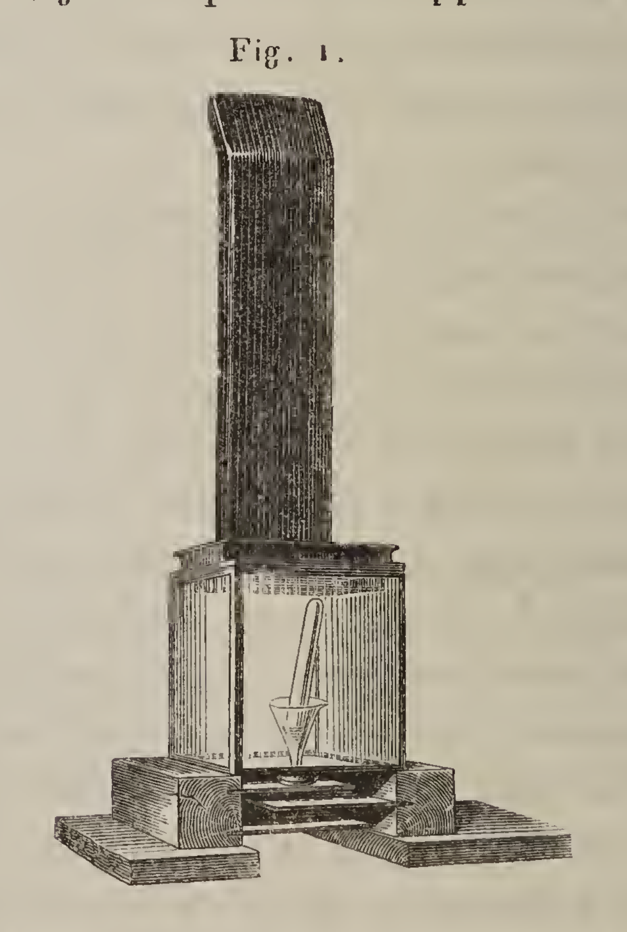
On comprendra qu'il ne m'a pas été possible d'employer dans mes recherches les diverses couleurs du spectre solaire, car les plantes ont besoin, pour manifester leur action décomposante, de l'action des rayons solaires projetés directement sur elles pendant plusieurs heures. Or les couleurs du spectre sont tellement affaiblies par la dispersion, ainsi que par l'absorption du prisme et du miroir de l'héliostat, que les plantes exposées à une telle influence

restent sans action sensible sur l'acide carbonique. Quand même, dans le but de donner plus d'intensité aux couleurs du spectre, on les obtiendrait par la projection d'un faisceau de lumière très-vive, il serait encore bien difficile de se servir des rayons colorés ainsi obtenus, puisqu'on ne pourrait jamais être assuré que la partie du spectre employée est exempte des nuances immédiatement voisines. J'ai donc été dans la nécessité de recourir à l'emploi de cloches formées de lames de verre coloré choisies avec soin et reliées entre elles par des lames de plomb.

Je me suis attaché, dans toutes ces recherches, à me placer autant que possible dans les conditions où la nature opère; j'ai dû éviter surtout l'élévation excessive de la chaleur qui se développe sous les cloches de verre coloré, et qui peut être souvent de 70 degrés, ainsi que je l'ai observé sous une cloche en verre rouge exposée directement au soleil.

Dans ce but, j'ai disposé mes appareils en verre co-

Fig. 1.



loré (*fig.* 1) de telle sorte que leur partie supérieure

est fermée par une double lame de zinc, faisant écran et destinée à retenir la chaleur transmise par les rayons solaires. Un tube plat de zinc noirci vient s'ouvrir à la partie supérieure de la cloche, et s'élève assez haut pour que l'échauffement de la colonne d'air qu'il contient détermine une aspiration d'air froid par le socle sur lequel repose la base ouverte de l'appareil. Cet air ainsi appelé circule entre deux ou trois diaphragmes formés de feuilles de zinc horizontales, qui, sans lui faire obstacle, s'opposent entièrement au passage de la lumière.

Je me suis assuré, par des expériences préalables, qu'en prenant quelques précautions les feuilles détachées agissent sur le mélange gazeux, comme si elles adhéraient encore à la plante qui les a produites.

J'ai constaté également, afin de rendre les résultats de mes expériences comparables, que les feuilles d'une même plante et de surfaces égales décomposent sensiblement les mêmes volumes d'acide carbonique, lorsqu'elles agissent sur des mélanges gazeux identiques exposés à une même source lumineuse.

Les feuilles colorées, qui contiennent presque toutes une certaine quantité de chlorophylle, décomposent également, mais lentement, l'acide carbonique, tandis que les parties entièrement blanches des feuilles de l'*Aspidistra elatior*, de l'érable panaché et de plusieurs autres plantes sont sans action décomposante. Inversement, une feuille blanche d'érable panaché, placée dans un tube rempli d'air à l'abri de la lumière, ne dégage que 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide carbonique, tandis que les feuilles vertes du même arbre donnent dans le même temps 12 pour 100 du même gaz.

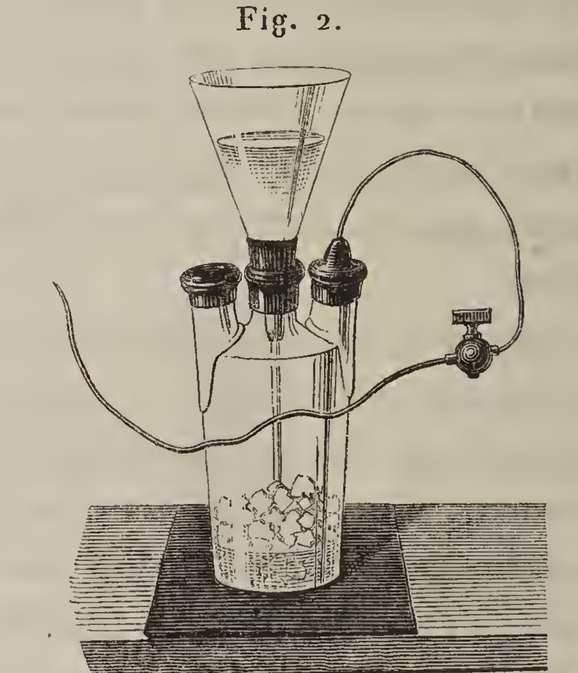
Toutes les plantes vertes n'agissent pas avec la même énergie sur l'acide carbonique; il y a des différences très-sensibles qui ont déjà été signalées, mais qui demanderaient un examen plus complet.

L'absorption de l'acide carbonique et le dégagement de l'oxygène plus ou moins mélangé d'azote appartiennent exclusivement aux parties des végétaux qui contiennent de la matière verte; mais il est indispensable que ces organes soient intacts, car en les écrasant, ou simplement en les froissant, on détruit sans retour cette propriété.

En découpant avec soin une feuille en fragments très-petits, on voit encore la propriété décomposante persister, car chaque partie, contenant tous les éléments anatomiques, agit comme une feuille entière.

Dans le but de me procurer facilement du gaz acide carbonique pur, pour la préparation de mes atmosphères artificielles, j'ai disposé un appareil très-simple et commode (*fig.* 2). Un tube de cuivre mince vient se fixer sur une

Fig. 2.



des tubulures du flacon, et sert au dégagement du gaz produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le marbre blanc que contient l'appareil. En ouvrant le robinet, on voit l'acide contenu dans l'entonnoir fixé à la seconde tubulure, descendre sur le carbonate de chaux, et le dégagement gazeux commence alors; en fermant le robinet, la pression intérieure fait remonter le liquide acide dans l'entonnoir, et le gaz ne se produit plus. Une feuille de

caoutchouc percée de minces ouvertures empêche l'acide de se répandre et rend l'appareil très-maniable.

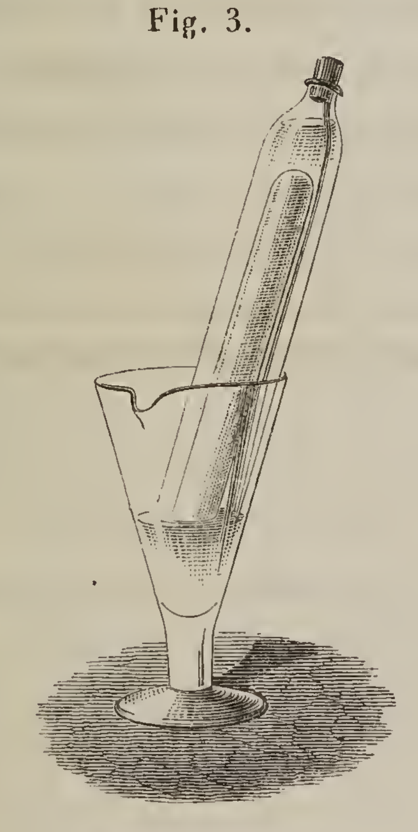
Le mélange d'air et d'acide carbonique étant préparé, on introduit dans des éprouvettes aussi semblables que possible des feuilles d'une même plante égales en surface et un même volume du mélange gazeux; et on remplace l'eau que contient encore le tube par du mercure un peu mouillé, afin d'éviter l'action toxique de ce métal sur les plantes.

La présence d'une quantité d'eau un peu considérable nuirait à la réaction en augmentant la quantité d'oxygène dosé, car indépendamment de son action dissolvante sur l'acide carbonique, les feuilles mises dans de l'eau pure chargée d'air exempt d'acide carbonique dégagent, sous l'influence du soleil,

	I.	II.
Oxygène	40	44
Azote	60	56
	100	100

Ainsi que plusieurs observateurs l'ont déjà constaté, l'ac-

Fig. 3.



tion des feuilles sur l'acide carbonique s'arrête à une tem-

pérature supérieure à + 10 ou 15 degrés; mais les rayons de chaleur obscure ne sont pas suffisants pour produire cette action décomposante. Un petit appareil (*fig.* 3), dû à l'habileté bien connue de MM. Alvergniat frères, m'a permis de m'en assurer.

Cet appareil est formé de deux éprouvettes concentriques en verre incolore, soudées à leur base, et n'offrant qu'une ouverture placée à la partie supérieure par laquelle on peut introduire dans l'espace compris entre les deux tubes une dissolution concentrée d'iode dans le sulfure de carbone. Sous cet écran, perméable seulement à la chaleur obscure, on voit que l'acide carbonique mélangé d'air n'est nullement décomposé, malgré l'action prolongée des rayons solaires.

Le divers rayons colorés ont au contraire une action spéciale et plus ou moins active sur la dissociation de l'acide carbonique [1].

En plaçant sous mes cloches en verre coloré, et en observant les précautions que j'ai décrites, des feuilles d'une même plante égales en surface et un même mélange gazeux, on trouve indécomposées, après plusieurs heures d'exposition au soleil, les quantités d'acide carbonique qui figurent au tableau ci-dessous :

---

[1] Les feuilles et les fleurs sensibles à la lumière ne semblent cependant pas influencées par les rayons diversement colorés.

Air mélangé d'acide carbonique ..	18 p. 100	21 p. 100	30 p. 100	
Iode dissous dans le sulfure de carbone......	18	21	30	Le papier photographique ne noircit pas.
Verre vert..	20	30	37	Le chlorure d'argent se colore lentement.
» violet.	18	19	28	Le papier noircit très-rapidement.
» bleu..	17	16,50	27	Le papier se colore très-rapidement.
» rouge.	7	5,50	23	Ni le papier ni le chlorure d'argent additionné de nitrate ne noircissent.
» jaune.	5	1	18	Le papier ne noircit pas.
» dépoli.	0	0	2	Le papier se colore très-rapidement.

L'examen de ce tableau démontre que les rayons calorifiques ainsi que les rayons chimiques sont sans action sur la dissociation de l'acide carbonique par les végétaux, qui s'accomplit dans des conditions tout à fait différentes de celles où nous savons la produire dans nos laboratoires; mais les forces qui déterminent cette décomposition agissent sur les éléments de ce corps composé dissous dans les liquides de la feuille, et nous devons avouer notre entière ignorance de l'état où sont ces éléments dans la dissolution.

Il semble, à l'inspection des nombres consignés dans ce tableau, que les couleurs les plus actives au point de vue chimique sont celles qui favorisent le moins la décomposition de l'acide carbonique. Je dois surtout insister sur l'action toute spéciale et complétement imprévue de la lumière verte, soit que cette couleur provienne de feuilles de végétaux, de dissolutions ou d'un verre coloré. Sous cette influence, l'acide carbonique n'est nullement décomposé, une nouvelle quantité de gaz acide semble au contraire produite par les plantes.

En plaçant, en effet, sous une cloche en verre vert éclairée par les rayons directs du soleil une éprouvette contenant de l'air pur et une feuille, on obtient, après plusieurs heures, une quantité d'acide carbonique peu inférieure à celle qui serait produite par les mêmes feuilles dans l'obscurité absolue.

C'est probablement en raison de cette singulière propriété de la lumière verte, qui doit produire au bout de peu de temps l'étiolement des plantes sur lesquelles elle agit, que la végétation est généralement languissante et chétive sous les grands arbres, quoique l'ombre qu'ils portent soit souvent peu intense.

Les résultats de mes expériences concordent avec les conclusions du beau travail publié par MM. Cloëz et Gratiolet sur la végétation des plantes submergées [1]. J'ai pu seulement, en opérant sur des mélanges gazeux, constater la curieuse propriété des rayons verts qu'il avait été impossible à ces auteurs de soupçonner en raison de la nature de leurs recherches spéciales.

RECHERCHES SUR LA MATIÈRE COLORANTE VERTE DES PLANTES;

PAR M. E. FILHOL,

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

La matière colorante verte des plantes, généralement désignée sous le nom de *chlorophylle*, a été étudiée par un grand nombre de savants. Je citerai surtout, parmi ceux qui s'en sont occupés, Pelletier, Caventou, Berzélius,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 41.

Muller, Marquart, Hugo Mohl, MM. Fremy et Cloëz, M. Verdeil.

Il serait trop long de résumer ici les recherches de ces auteurs; au reste, le Mémoire publié par M. Morot dans les *Annales des Sciences naturelles*, t. XIII, 3e série, contient un historique auquel je n'aurais presque rien à ajouter, et que je crois inutile de reproduire.

J'ai publié moi-même, dans ces dernières années, une série de Notes fort courtes, où se trouvent exposés les résultats de mes recherches sur la chlorophylle. A ces recherches j'en ai ajouté d'autres qui me paraissent de nature à intéresser les chimistes. Le Mémoire actuel résume toutes mes observations anciennes et les complète sous plusieurs rapports; il renferme, d'ailleurs, une discussion des travaux de ceux qui m'ont précédé dans cette étude, discussion qui est de nature à jeter, si je ne m'abuse, quelque jour sur la question assez obscure, à mon avis, de la nature et des propriétés de la chlorophylle.

Afin de ne pas compliquer inutilement cet exposé, je ne m'occuperai tout d'abord que de la matière verte qu'on peut extraire des feuilles des plantes ne présentant aucune nuance rouge, brune, violette ou jaune. J'examinerai dans un Chapitre spécial les feuilles du printemps, ou celles d'automne, qui présentent des couleurs très-variées. Les procédés employés pour extraire la chlorophylle pouvant exercer une grande influence sur la nature de la matière colorante qu'on obtient, je crois devoir avant tout discuter ceux qui ont servi aux savants dont j'ai cité les noms, et celui que j'ai cru devoir adopter moi-même.

Pelletier et Caventou n'ont fait agir sur les plantes que des dissolvants neutres (eau, alcool, éther).

Berzélius, Muller, M. Morot ont fait intervenir dans la préparation de la matière verte des plantes l'acide chlorhydrique en solution concentrée.

M. Fremy a eu recours, pour isoler les principes immé-

diats qu'il considère comme faisant partie de la chlorophylle, à l'action prolongée de la baryte caustique à la température de l'ébullition des dissolvants.

Les réactifs énergiques dont je viens de parler agissent-ils comme de simples dissolvants? ont-ils fourni des principes immédiats cristallisables ou volatils, présentant la même composition, quel que soit le procédé employé? C'est ce qui est loin d'être démontré. On est même conduit, en rapprochant les résultats obtenus par les divers chimistes, à reconnaître que certains réactifs ont dû produire autre chose que la séparation de substances définies préexistant dans les feuilles des plantes. Ce fait important sera mis en évidence par les expériences que je rapporterai tout à l'heure.

J'ai eu recours pour préparer la chlorophylle à l'emploi de l'alcool à 60 degrés bouillant, qui la dissout fort bien, et la laisse déposer par le refroidissement. L'eau mère retient en solution les matières qui l'accompagnaient. Après trois ou quatre dissolutions successives, la chlorophylle n'est plus mêlée qu'à une substance grasse dont il est impossible de l'isoler, à moins d'avoir recours à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

J'ai été frappé, dans le cours de mes études sur la chlorophylle, de la grande altérabilité de cette matière. On la voit, en effet, se modifier et perdre sa couleur sous les influences les plus variées. La lumière, les acides, les bases, les dissolvants neutres eux-mêmes lui font éprouver des transformations qui ne sauraient échapper à un observateur attentif.

Action de la lumière.

La lumière solaire agit vivement sur la chlorophylle, même à l'abri de l'air; elle lui fait perdre sa couleur verte et lui donne une nuance brune analogue à celle des feuilles mortes. Si l'on expose, pendant une ou deux heures, à

l'action directe du soleil, une dissolution alcoolique de chlorophylle renfermée dans un tube de verre scellé à la lampe, on ne tarde pas à constater que sa belle coloration disparaît graduellement pour faire place à la teinte brune dont je viens de parler. Une étude plus approfondie montre, d'ailleurs, que la chlorophylle a perdu, en même temps que sa belle couleur, les propriétés les plus essentielles qui la caractérisent.

Action des acides.

Plusieurs chimistes ont considéré la chlorophylle comme jouissant de la propriété de se dissoudre dans certains acides concentrés, et de produire ainsi des dissolutions colorées en vert ou en bleu.

Marquart a signalé l'action dissolvante des acides sulfurique et chlorhydrique. Muller, Berzélius et M. Morot ont regardé la chlorophylle comme étant soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et ont eu recours à l'emploi de ce réactif pour l'obtenir à l'état de pureté.

MM. Fremy et Cloëz ont fait agir sur des solutions alcooliques de chlorophylle de l'éther chargé d'acide chlorhydrique, et ont obtenu, après l'agitation des deux liquides, un dédoublement de la chlorophylle en une substance jaune qui est restée en dissolution dans l'éther formant la couche supérieure, et une substance bleue qui est restée en dissolution dans l'alcool formant la couche inférieure.

Cette expérience paraissait appuyer une manière de voir exprimée antérieurement par plusieurs auteurs, et d'après laquelle le vert des plantes serait composé d'un mélange de deux substances, dont l'une serait jaune et l'autre bleue ; mais il n'est pas possible de voir là un simple dédoublement, lorsqu'on étudie attentivement cette réaction. Je le prouverai bientôt en rapportant une série d'expériences qui ne pourront pas laisser subsister le moindre doute à cet égard.

Action des acides organiques.

Aucun chimiste n'avait, au moins à ma connaissance, examiné l'action des acides organiques sur la chlorophylle, au moment où je me suis occupé de ce sujet. Cette action est fort curieuse et va nous éclairer beaucoup sur les propriétés de la matière verte des plantes. Si l'on verse dans une solution alcoolique de chlorophylle une solution d'acide oxalique ou d'acide tartrique, la couleur verte du liquide disparaît sur-le-champ et fait place à une couleur d'un jaune brunâtre. On ne tarde pas, d'ailleurs, à voir de petits flocons noirs se détacher au sein d'un liquide jaune. En filtrant la solution, on obtient une matière solide noire qui reste sur le papier, et une liqueur filtrée de couleur jaune.

J'examinerai plus loin les propriétés de la substance solide que je viens de signaler; je vais m'occuper actuellement de la substance jaune qui reste dissoute dans l'alcool.

Si dans la solution jaune, préparée comme je viens de l'indiquer, on verse une dose un peu forte d'acide chlorhydrique (un quart du volume du liquide), on voit la couleur jaune se transformer graduellement en une nuance verte dont l'intensité augmente pendant quelque temps. On peut, en opérant à chaud, obtenir une réaction complète d'une manière plus rapide, et en employant infiniment moins d'acide chlorhydrique. La liqueur verte qu'on a ainsi obtenue laisse déposer, au bout d'une à deux heures, des flocons jaunes qui flottent dans un liquide bleu. Il suffit de filtrer, à ce moment, le mélange pour retenir sur le filtre la matière solide, et isoler une solution colorée en bleu pur.

Cette expérience, que j'ai publiée il y a déjà plusieurs années, prouve jusqu'à l'évidence que la matière bleue qu'on obtient par l'action de l'éther chargé d'acide chlor-

hydrique sur la chlorophylle, est un produit artificiel qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur une substance jaune, qu'on peut isoler en faisant agir certains acides organiques sur la chlorophylle.

L'acide chlorhydrique, employé à très-faible dose et à froid, permet aussi d'obtenir le dédoublement de la matière verte des plantes en une substance solide, noire, qui se précipite et une matière jaune qui reste en solution.

La matière bleue qu'on prépare par les procédés que je viens de rapporter est différente de celle qui fait partie de la chlorophylle, si toutefois cette dernière est réellement un mélange de deux substances, dont l'une serait jaune et l'autre bleue. En effet, il suffit de saturer par de l'ammoniaque l'acide qui a produit la coloration bleue pour voir la solution devenir jaune. Or les solutions de chlorophylle peuvent être mélangées avec de fortes doses d'ammoniaque sans perdre leur couleur verte, ce qui n'aurait pas lieu si la substance bleue qui en fait partie avait la propriété de virer au jaune sous l'influence de l'ammoniaque.

La matière jaune que les acides minéraux transforment si facilement en une matière bleue est-elle simplement mélangée à la substance noire qui se sépare au moment où les acides organiques agissent sur les dissolutions de chlorophylle, ou bien la substance verte se décompose-t-elle au contact des acides en deux produits distincts qui ne préexistaient ni l'un ni l'autre dans la molécule organique de la chlorophylle?

Pour résoudre cette question, j'ai fait agir de l'acide oxalique sur une dissolution de chlorophylle, et après avoir isolé la substance jaune et la substance brune, et les avoir dépouillées de toute trace d'acide oxalique par une ébullition avec de l'eau et de la craie, je les ai fait dissoudre ensemble dans de l'éther, et j'ai obtenu un liquide qui n'avait pas la moindre nuance verte. Ainsi, on ne repro-

duit pas la chlorophylle en dissolvant ensemble les deux matières qui s'en séparent sous l'influence des acides.

Cependant il est certain que la substance jaune préexiste en partie dans les solutions de chlorophylle, car on peut l'isoler sans l'intervention des acides et par l'action d'une dose convenable de noir animal. On arrive, après quelques tâtonnements, à trouver la quantité de noir animal nécessaire pour retenir la matière verte sans retenir la matière jaune. Il suffit alors de filtrer la liqueur pour obtenir une solution colorée en jaune pur et jouissant de toutes les propriétés que nous avons signalées plus haut à propos de celle qu'on isole par l'action des acides. J'ai obtenu cette matière jaune au moyen du noir animal en prenant comme point de départ des solutions de chlorophylle préparées avec les plantes les plus variées (conferves, mousses, fougères, plantes monocotylédonées ou dicotylédonées).

Il est donc certain que la matière verte des feuilles est toujours accompagnée par une substance jaune qui préexiste en partie, et qu'on peut obtenir une plus forte dose de cette substance jaune en décomposant la matière verte elle-même par les acides organiques. Il arrive quelquefois que la substance jaune seule existe dans certains végétaux à l'exclusion de la verte. J'ai constaté ce fait en examinant les jeunes feuilles de certains *Evonymus* qui sont entièrement jaunes au printemps. Je me propose de rechercher si ces feuilles, qui ne contiennent pas de matière verte, et qui contiennent l'une des matières qui résultent du dédoublement de la chlorophylle sous l'influence des acides, matière qui existe toujours à l'état libre à côté de la chlorophylle, ne décomposent pas l'acide carbonique en présence de la lumière.

En même temps que la substance jaune dont je viens de parler devient bleue au contact des acides, il s'en sépare une matière solide, également jaune, qui ne bleuit pas

lorsqu'on la traite par de l'acide chlorhydrique; on peut obtenir facilement cette substance, en filtrant la liqueur verte qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur la matière jaune primitive. Cette matière reste sur le filtre. Après quelques lavages qui la dépouillent de toute trace d'acide, on peut la redissoudre dans de l'alcool. Il suffit alors d'ajouter à sa solution un peu de potasse caustique, de faire évaporer le mélange à siccité, à une douce chaleur, et de reprendre le résidu par de l'éther, pour obtenir une substance jaune qui a la propriété de se colorer en bleu au contact de l'acide chlorhydrique, propriété qu'elle ne possédait pas auparavant. On peut, d'ailleurs, constater qu'il y a absorption d'oxygène pendant cette transformation. Il est facile, quand on connaît toute la série de réactions que je viens d'exposer, de se rendre compte de certains faits dont on n'aurait pas pu donner une explication satisfaisante auparavant. Je n'en citerai qu'un seul. Si l'on fait macérer des feuilles d'oseille dans de l'éther, on obtient une liqueur colorée en vert très-intense et contenant de la chlorophylle; mais, si au lieu d'éther on emploie de l'alcool à 85 degrés, on obtient une teinture colorée en jaune d'or. Ceci s'explique aisément par l'insolubilité de l'acide oxalique dans l'éther, et par sa solubilité dans l'alcool. Le soluté alcoolique contenant à la fois la chlorophylle et l'acide oxalique, le dédoublement dont j'ai déjà parlé peut se produire; mais il n'en est pas de même pour la solution éthérée, qui ne contient pas d'acide.

Il est hors de doute, ce me semble, que les acides font subir à la chlorophylle une altération profonde, et que les analyses de MM. Muller et Morot, qui ont porté sur des produits obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur la matière verte, ont porté non sur la chlorophylle ellemême, mais sur des substances qui provenaient de sa décomposition.

L'action des bases fortes n'est pas moins énergique; toutefois, l'ammoniaque n'altère pas la chlorophylle comme le font la potasse, la soude ou la baryte. Ces dernières, ainsi qu'on l'a vu, communiquent la propriété de bleuir au contact des acides à une matière jaune qui ne la possédait pas auparavant; mais elles produisent une altération plus profonde en agissant sur la matière noire qui se sépare sous l'influence des acides. Je ferai connaître bientôt les résultats de ces réactions. Il ne faut pas perdre de vue que la chlorophylle est une substance azotée, et qu'elle doit perdre son azote sous la forme d'ammoniaque lorsqu'on la fait bouillir avec des alcalis caustiques hydratés.

Si l'on verse une solution de potasse caustique dans une solution alcoolique de chlorophylle, on voit la nuance verte passer au brun jaunâtre; mais la liqueur reprend peu à peu sa couleur verte, surtout si l'action a lieu à chaud et au contact de l'air.

La substance jaune que M. Fremy a obtenue en traitant de la chlorophylle à chaud par de la baryte, substance que les acides colorent en bleu, provient en partie de la matière jaune qu'on peut isoler au moyen des acides ou du noir animal, ainsi que je l'ai dit, et en partie de la transformation, sous l'influence de l'air et de l'alcali caustique, de la matière jaune, qui n'a pas primitivement la propriété de bleuir au contact des acides, en une substance qui jouit de cette propriété.

Je passe à l'examen de la matière solide noire qui se sépare des solutions de chlorophylle au moment de l'action des acides.

Cette substance est fusible à une température inférieure à 100 degrés centigrades; son point de fusion n'étant pas constant, je ne donne aucun chiffre pour le représenter; elle est un mélange d'une matière grasse avec une matière brune qu'on n'en peut séparer que très-difficilement, à moins de traiter le mélange par de l'acide chlorhydrique

concentré, qui dissout la substance brune et laisse la substance grasse. Mais on doit toujours se demander si l'acide chlorhydrique agit comme un simple dissolvant. Quoi qu'il en soit, on peut, en saturant la liqueur verte obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la matière brune au moyen d'un excès de craie, déterminer la précipitation de cette matière, et il suffit de traiter ensuite le mélange de craie et de substance brune par de l'alcool pour dissoudre cette dernière. La dissolution alcoolique, étant évaporée à la température ordinaire, laisse déposer la matière qui nous occupe sous forme de petites agglomérations dendritiques, qui ont une sorte d'apparence cristalline.

La substance ainsi obtenue a une composition constante, et elle est identique avec celle que M. Morot a décrite comme étant de la chlorophylle pure. Mes analyses ont donné des résultats qui se confondent avec ceux de M. Morot, et autorisent à considérer cette matière brune comme voisine de l'indigo. C'est, comme je l'ai annoncé dans mes publications antérieures, la partie azotée de la chlorophylle.

Cette matière est à peine soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout bien dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer pendant le refroidissement comme s'il se produisait une cristallisation.

L'éther la dissout très-bien.

L'action des alcalis caustiques lui fait éprouver des changements remarquables, qui méritent d'être signalés avec détail.

En ajoutant un peu de potasse caustique à la solution alcoolique de la matière brune, on la voit prendre une nuance jaune-orangé, mais peu à peu cette nuance disparaît, et, au bout de quelques heures, la liqueur est devenue d'un beau vert.

Cette transformation s'effectue beaucoup plus vite à la température de l'ébullition.

Si l'on sature exactement la liqueur verte dont je viens de parler, la matière colorante se précipite sous forme de flocons noirs qui peuvent être aisément recueillis sur un filtre. Ces flocons, après avoir été lavés pour les dépouiller de toute trace de substance saline, peuvent être dissous dans l'alcool; leur dissolution est colorée en un vert d'une belle nuance, tirant un peu sur le bleu, et elle possède à un très-haut degré le dichroïsme des solutions de chlorophylle.

L'acide chlorhydrique les dissout en prenant une coloration bleue, verdâtre, très-intense. Enfin, ils peuvent aussi être dissous en entier dans l'acide acétique cristallisable.

Les solutions de cette matière peuvent très-bien teindre les tissus de soie, de laine, de fil ou de coton en un beau vert.

La substance brune qui nous occupe peut d'ailleurs être transforméee d'une manière rapide en une matière verte, dont l'éclat est fort remarquable sous l'influence combinée des alcalis caustiques et de certains oxydes mélalliques, notamment des oxydes de cuivre ou de zinc.

Si l'on ajoute à une solution alcoolique de substance brune une petite quantité d'une dissolution d'oxyde de zinc dans de la potasse caustique et si l'on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, il prend une teinte verte des plus belles. La matière verte ainsi obtenue peut être précipitée sur les tissus au moyen des acides organiques et leur donne des nuances fort remarquables; malheureusement, la couleur si belle qu'on obtient ainsi ne résiste pas à l'action de la lumière, et quelques heures d'insolation suffisent pour donner aux tissus sur lesquels on l'a fixée une teinte de feuille morte.

Quoi qu'il en soit, les expériences que je viens de rapporter prouvent que le vert de la chlorophylle peut tout aussi bien provenir de la substance brune, que les acides organiques séparent des solutions de la matière verte des feuilles,

que de la matière jaune qui s'en sépare dans les mêmes conditions et jouit de la propriété de se colorer en bleu lorsqu'on fait agir sur elle des acides inorganiques, et en particulier l'acide chlorhydrique. La substance brune devient verte en présence de l'air et des alcalis, tandis que la substance jaune devient bleue en présence des acides; toutes les deux contribuent certainement à la production de la chlorophylle.

La substance brune me paraît surtout représenter la chlorophylle, car ses solutions jouissent à un très-haut degré du dichroïsme si remarquable qu'on observe dans les solutions de cette matière; mais je ne crois pas que cette substance constitue, comme l'ont pensé Muller et M. Morot, la chlorophylle elle-même.

Le dédoublement si net qui a lieu lorsque la chlorophylle est mélangée avec des acides, me paraît prouver que la substance jaune et la substance brune sont l'une et l'autre des produits provenant de la décomposition de la matière verte elle-même, et à mon avis la chlorophylle pure n'a encore été isolée par personne.

Toutefois, les réactions que j'ai fait connaître ont, si je ne m'abuse, jeté un certain jour sur son histoire et rendront plus faciles les recherches qui nous feront connaître définitivement les propriétés de cette curieuse substance. Elles permettent de s'expliquer le mode de production du vert de chlorophylle qu'on obtient en suivant le procédé de MM. Hartmann et Cordillot, de Mulhouse. Elles montrent que ce vert n'est pas celui de la chlorophylle, mais celui qui résulte de l'action des carbonates alcalins et de l'air sur cette matière.

Coloration rouge des feuilles au printemps.

Quelques mots maintenant sur les feuilles qui présentent au printemps ou à l'automne des colorations autres que la coloration verte.

Les jeunes pousses d'une multitude de plantes présentent au printemps une coloration rose, rouge ou violette, plus ou moins intense; assez souvent, des feuilles complétement développées présentent sur toute leur surface une couleur rouge, brune ou violette, sans la moindre apparence de couleur verte; il y a même plusieurs plantes dont les feuilles ont pendant toute la durée de leur végétation une couleur rouge assez vive.

Il résulte de mes expériences que ces jeunes pousses ou ces feuilles sont généralement vertes, et que la matière rouge qui existe dans les cellules les plus superficielles empêche de voir la couleur de la chlorophylle qui est au-dessous.

Une expérience fort simple, et qui ne manque pas d'éclat, permet de s'en assurer immédiatement. Il suffit, en effet, de plonger les jeunes pousses, ou les feuilles dont je parle, dans un mélange d'éther et d'acide sulfureux pour décolorer la couche de cyanine qui colore les couches superficielles et transformer en quelques secondes une feuille rouge en une belle feuille verte.

Lorsque les feuilles, au lieu d'être rouges ou violettes comme celles de certains *Atriplex*, des *Coleus*, etc., sont brunes comme celles du hêtre à feuilles pourpres, la décoloration de la cyanine s'effectue avec un peu plus de lenteur, parce que, dans ce cas, la cyanine et la chlorophylle se trouvent soit dans les mêmes cellules, soit dans des cellules placées dans la même couche et moins superficielles que pour les feuilles rouges ou violettes. Marquart, Meyen et M. Chevreul ont depuis longtemps prouvé que les taches brunes que l'on voit sur les parties vertes des plantes sont dues à de la cyanine.

Les expériences que je viens de rapporter sont fort belles, elles peuvent être facilement exécutées dans les cours publics, et elles permettent surtout de mettre en évidence ce fait important que la chlorophylle ne manque jamais dans les feuilles complétement développées, et qu'elle y est in-

finiment plus abondante qu'on ne pourrait le croire si l'on s'en rapportait aux apparences.

Les feuilles ou les jeunes pousses qui ont ainsi des colorations vives à la surface doivent posséder à la fois les propriétés des feuilles et celles des fleurs. On peut constater facilement que les jeunes pousses de certains rosiers sont odorantes comme les fleurs elles-mêmes, et qu'elles contiennent du sucre comme les fleurs.

L'action des feuilles colorées sur l'acide carbonique, sous l'influence des rayons solaires, doit aussi être complexe et tenir à la fois de celle des feuilles et de celle des fleurs.

Les feuilles d'automne sont aussi colorées en rouge dans une multitude de plantes. Quelquefois même leurs nuances sont très-vives. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les *Cratægus glabra* et *glauca*, dont les feuilles se détachent à la fin de l'hiver ou au commencement du printemps, pour certains *Berberis* et pour plusieurs espèces de *Rhus*. Je puis établir comme un fait général que les feuilles rouges d'automne ne sont rouges qu'à la surface, et qu'elles sont toujours jaunes en dessous. On le prouve aisément en plongeant les feuilles rouges dans un mélange d'éther et d'acide sulfureux. Les feuilles de *Cratægus glabra*, qui présentent une belle couleur rouge, deviennent, après deux ou trois minutes d'immersion, d'un jaune éclatant. Il est d'ailleurs facile de leur rendre leur belle coloration rouge en les faisant sécher à la température ordinaire et les chauffant ensuite avec un fer à repasser, qui volatilise l'acide sulfureux. On peut de cette manière avoir une feuille moitié jaune et moitié rouge, si l'on ne fait chauffer qu'une moitié de la feuille.

La matière colorante rouge qui existe dans les couches superficielles des feuilles d'automne est de la cyanine. On peut donc établir d'une manière générale que les feuilles colorées en rouge ou en violet au printemps sont tou-

jours vertes en dessous, et que celles d'automne sont toujours jaunes.

Résumé et conclusions.

1° Tous les modes de préparation de la chlorophylle qui comportent l'emploi des acides déterminent une décomposition de cette substance et fournissent non de la chlorophylle, mais des produits qui résultent de sa décomposition.

2° Les acides organiques dont l'action est moins vive détruisent la couleur verte des solutions de chlorophylle et déterminent son dédoublement en deux matières dont l'une se sépare à l'état solide sous forme de flocons noirs, tandis que l'autre reste en dissolution et est d'un beau jaune.

3° La matière jaune se dédouble elle-même au contact de l'acide chlorhydrique concentré en une substance solide jaune qu'on peut isoler par filtration et une substance bleue qui reste dissoute. Cette dernière devient jaune quand on sature l'acide sous l'influence duquel on l'a produite.

4° La substance solide jaune qui se sépare au moment où l'acide chlorhydrique détermine l'apparition de la couleur bleue contracte la propriété de bleuir elle-même sous l'influence des acides, si on la fait bouillir pendant quelques minutes avec une petite quantité de potasse, de soude ou de baryte.

5° Les parties vertes des plantes renferment toujours, en même temps que la chlorophylle, les deux substances jaunes dont il vient d'être question. Il est aisé de se les procurer sans l'intervention des acides. Il suffit pour cela de traiter les solutions de matière verte des feuilles par du noir animal employé en quantité insuffisante pour décolorer entièrement le liquide. On arrive, après quelques tâtonnements, à trouver la dose convenable et à obtenir un

liquide filtré franchement jaune. Ce liquide se comporte, avec l'acide chlorhydrique, absolument comme celui qu'on obtient en faisant agir de l'acide oxalique sur la chlorophylle.

Les deux substances jaunes existent donc à l'état libre à côté de la chlorophylle, et on peut à volonté isoler seulement la portion qui préexiste ou bien à la fois celle qui préexiste et celle qui provient de la décomposition de la chlorophylle par les acides organiques.

6° Les jeunes feuilles de certaines variétés de fusain qui sont cultivées comme plantes d'ornement, et dont les pousses terminales sont d'un beau jaune au printemps, contiennent les deux substances dont je viens de parler, et ne contiennent pas la moindre trace de substance verte.

7° La matière solide brune qui se produit quand on ajoute de l'acide oxalique à une solution de chlorophylle est riche en azote et devient identique avec celle que MM. Muller et Morot ont décrite et analysée comme constituant la chlorophylle pure lorsqu'on la dépouille, en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, de la matière grasse qui l'accompagne.

8° Les solutions de matière brune possèdent à un très-haut degré le dichroïsme qu'on observe dans les solutions de chlorophylle. Les solutions de matière jaune ne jouissent pas de cette propriété.

9° Les solutions de matière brune prennent, sous l'influence des alcalis caustiques, une teinte jaune-orangé qui ne dure que quelques instants; elles se colorent ensuite en vert en absorbant l'oxygène de l'air. La matière verte ainsi produite reste verte quand on sature sa solution, soit avec un acide organique, soit avec un acide inorganique.

10° Certains oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre et surtout l'oxyde de zinc en dissolution dans la potasse caustique, favorisent l'oxydation de la matière brune et la

transforment en une substance verte dont la nuance est remarquablement belle. Cette substance verte se fixe très-bien sur les tissus quand on verse un acide organique dans les solutions; mais elle ne résiste pas assez à l'action de l'air et de la lumière pour qu'on puisse l'utiliser.

11° Les feuilles rouges, brunes ou violettes des plantes ne sont ainsi colorées qu'à leur surface, et on peut s'assurer, en les plongeant dans un mélange d'éther et d'acide sulfureux, qu'au-dessous de la couche colorée en rouge se trouve une couche colorée en vert dans les feuilles du printemps, et en jaune dans les feuilles d'automne.

RECHERCHES SUR LE BLANCHIMENT DES TISSUS;

Par M. J. KOLB,

Docteur ès Sciences, Ingénieur civil,
Directeur de la Manufacture de Produits chimiques de
MM. Kuhlmann et Cie, à Amiens.

S'il faut en croire les hommes les plus compétents en l'art de blanchir, la belle création de Berthollet, d'une si haute et si générale importance, n'a progressé jusqu'ici qu'au point de vue de la manutention, et, pour ainsi dire, en s'assimilant seulement tous les perfectionnements dont la mécanique a doté l'industrie en général.

Si donc nous blanchissons mieux aujourd'hui qu'on ne le faisait dans les premiers temps du procédé par le chlore, il ne faut pas nous dissimuler que nous devons cette amélioration uniquement au progrès qu'amène forcément une longue pratique jointe à un persévérant esprit d'observation, et non à des études successives et approfondies sur la nature précise des corps mis en présence, et à la détermination exacte des réactions qui s'opèrent entre ces éléments.

Tous les écrits que j'ai pu me procurer sur le blanchiment, tous les documents que m'ont fournis d'habiles industriels sont basés, sans grandes variantes, sur l'hypothèse que Berthollet lui-même formula pour expliquer les admirables résultats qu'il obtint.

Voici à cet égard les propres termes qu'emploie ce célèbre chimiste dans les conclusions de son Mémoire *sur l'action de l'acide muriatique oxygéné sur les parties colorantes* (1) :

« Le fil de lin contient des parties colorantes qui
» peuvent lui être enlevées immédiatement par les lessives;
» mais il en contient d'autres qui doivent éprouver l'ac-
» tion de l'oxygène pour être rendues solubles; et par
» cette action ces dernières acquièrent précisément la
» nature de celles qui étaient solubles d'elles-mêmes par
» les alcalis; de sorte que l'acide muriatique oxygéné ne
» produit pas dans ces parties colorantes un autre change-
» ment que celui par lequel elles sont disposées naturel-
» lement à se dissoudre dans les alcalis. »

Les opérations se résument donc, d'une manière générale, à l'emploi de trois agents chimiques :

1° Un alcali étendu débarrasse d'abord la fibre textile de la partie colorante jaune soluble dans les lessives;

2° Un agent chloré cède ensuite de l'oxygène à la partie colorante insoluble dans la lessive alcaline, et celle-ci ainsi oxydée devient à son tour soluble dans les alcalis qui l'éliminent;

3° Un acide faible débarrasse le fil des éléments alcalins ou chlorés dont il peut encore être imprégné.

Ce travail opéré, on le recommence une ou plusieurs fois avec des variations de dosages, de temps et d'agents auxiliaires dont je ne puis faire mention dans ce court ré-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, mai 1790.

sumé, pas plus que des questions de rinçages, de savonnages, d'antichlores, etc., questions que je chercherai à passer successivement en revue.

Mes recherches ont particulièrement porté sur le blanchiment des fils de lin, et j'ai naturellement été amené à les classer dans l'ordre suivant, par la subdivision même des opérations que je viens d'indiquer :

1° Traitement des fils de lin par les alcalis;

2° Action du chlore et des chlorures décolorants sur les fils de lin ;

3° Emploi des acides, des antichlores, etc., et considérations générales sur l'ensemble des opérations du blanchiment des fils de lin.

PREMIÈRE PARTIE.

TRAITEMENT DES FILS DE LIN PAR LES ALCALIS.

L'examen microscopique nous apprend que le filament de lin se présente à l'état brut sous forme de tube vasculaire à interstices articulés cloisonnés, cylindriques, ouverts à leurs extrémités. Ces tubes sont réunis par une matière gommeuse que le rouissage est chargé de faire dissoudre.

A cette définition bien connue et que nous devons, je crois, aux observations de Raspail, j'ajouterai que j'ai tout d'abord remarqué que la matière gommeuse, très-uniformément répandue avant le rouissage, disparaît après cette opération, laisse les tubes indépendants les uns des autres, et fait place à un certain nombre d'écailles brillantes, d'apparence résineuse, disséminées inégalement dans la masse, et en quelque sorte accrochées par leurs aspérités aux fibrilles.

Ces écailles, d'une couleur légèrement ambrée, se colorent encore plus par le contact des alcalis dans lesquels on peut arriver à les faire dissoudre totalement.

Une semblable conformation physique était de nature à me faire immédiatement supposer que le peignage devait déjà détacher mécaniquement une grande quantité de ces écailles.

L'examen microscopique de ces déchets donne à cette hypothèse toutes les apparences de la réalité, et le traitement par les alcalis confirme pleinement l'exactitude de cette remarque. Ainsi la lessive de soude caustique faible et bouillante, qui enlève au fil peigné un maximum de 25 pour 100 de son poids, prend aux déchets de ce peignage 48 pour 100 de leur poids, en leur laissant peu de fibrilles et beaucoup de brins de paille.

Quelle est maintenant la nature chimique de cette substance si diversement nommée et, par conséquent, si peu connue? Berthollet se contente de l'appeler *matière colorante jaune;* Kirwan, dans un Mémoire lu à la *Société Royale de Dublin,* en 1793, déduit de ses expériences que « la matière colorante extraite du fil de lin par les » alcalis est une résine d'un genre particulier et qui diffère » des véritables résines, en ce qu'elle n'est pas soluble » dans les huiles essentielles. »

M. Rouget de Lisle pense que ce principe résineux est entièrement uni à deux autres de nature gommo-extractive. M. Grimshaw attribue à la présence du fer la coloration des toiles écrues de lin et de coton.

J'ignore si d'autres opinions ont été émises. Quoi qu'il en soit, chacun appelle un peu à sa guise cette substance : *résine, matière gommeuse, gomme-résine, matière saponifiable,* etc. ; et l'opération qui a pour but de l'éliminer porte les divers noms de *dégommage, lessivage, décreusage* ou *dégraissage.*

Les variétés de lin sont en si grand nombre, que j'ai dû en choisir une pour y porter particulièrement mes recherches, et c'est à dessein que j'ai adopté un fil de lin de Russie très-réfractaire au blanchiment, et par suite offrant

des phénomènes plus nets et des comparaisons plus tranchées que les lins trop faciles à décolorer.

L'analyse élémentaire de ce fil ne m'a rien appris et ne peut être citée ici qu'à titre de renseignement; elle donne pour 100 parties :

Carbone	43,7
Hydrogène	5,9
Oxygène (par différence)	49,2
Azote	0,3
Cendres calcaires et siliceuses	0,9

C'est une composition qui se rapproche un peu de celle de la cellulose; mais cela n'a rien d'étonnant, puisque cette substance se trouve prédominer très-largement dans le fil.

L'emploi des divers dissolvants usités en chimie organique était donc le seul guide à adopter pour tâcher d'isoler les divers principes qui accompagnent la cellulose dans le fil.

J'avais remarqué dans quelques usines que les lessives de soude caustique, après avoir agi sur le fil, possédaient une certaine tendance à mousser : cela laissait supposer l'existence d'un savon soluble; j'ai donc tout d'abord traité par l'alcool et l'éther des échantillons de fil séchés à l'étuve. Lorsque la perte de poids fut devenue constante, je constatai qu'elle s'élevait à 4,8 pour 100.

Comme vérification, le liquide évaporé me laissa un résidu ayant 4,7 pour 100 du poids du fil. Ce résidu contient deux produits de densités différentes : une matière grasse blanche de consistance cireuse, peut-être complexe elle-même, et une essence odorante de couleur verdâtre.

C'est cette essence qui communique aux lessives des blanchisseurs l'odeur particulière qu'elles exhalent, surtout à chaud.

Tous ces éléments solubles dans l'alcool et l'éther se saponifient par les alcalis caustiques et donnent des dissolutions mousseuses à peu près incolores.

L'essence verte se dissout mieux dans le carbonate de soude que la matière grasse, et ceci explique pourquoi les fils traités par la soude carbonatée, conservant une matière grasse qui leur donne de la souplesse, présentent moins de rigidité que ceux auxquels la soude caustique enlève cette matière grasse.

Les huiles essentielles donnent des résultats semblables, et la matière colorante jaune du lin y est aussi insoluble que dans l'alcool et l'éther.

Après épuisement par l'alcool, le fil a été soumis à l'action de la soude caustique en dissolution étendue et bouillante; les traitements ont été répétés jusqu'à constance de perte de poids : cette perte s'est trouvée 22,1 pour 100; la lessive avait contracté une couleur brune assez intense, mais n'était ni mousseuse, ni odorante, ce qui s'explique par l'action antérieure de l'alcool.

La potasse caustique et l'ammoniaque donnent les mêmes résultats et la même perte de poids; il en est de même du carbonate de soude, dont l'action est cependant un peu plus lente.

En neutralisant la dissolution alcaline par de l'acide chlorhydrique faible, on obtient une précipitation de matière colorante sous forme de flocons gélatineux d'un brun jaunâtre; mais cette précipitation n'est que partielle, car la liqueur filtrée de sel marin reste colorée et l'intensité de la teinte varie suivant la nature de l'alcali et surtout suivant la durée de l'ébullition. Il reste donc en dissolution de la matière colorante qui n'est précipitée ni par un excès d'acide, ni par la chaux ou la baryte.

Ce pouvoir dissolvant ne pouvant être attribué au sel marin, m'a conduit à rechercher si l'eau pure ne produirait pas de semblables effets.

Voici les résultats que m'a fournis l'expérience :

100 grammes de fil ont été soumis aux traitements suivants :	Perte de poids.
	gr.
Eau froide, pendant une semaine	0,6
Eau bouillante, pendant 24 heures	3,2
Dissolution bouillante de sel marin, pendant 24 heures	3,1
Dissolution bouillante de sulfate de soude, pendant 24 heures	3,5
Eau bouillante, pendant une semaine et renouvelée toutes les 12 heures	16,4
Eau bouillante à 5 atmosphères de pression, pendant une semaine	18,1

Les liqueurs étaient recueillies après ces divers traitements, sauf l'eau froide; elles accusaient au tournesol une acidité faible, mais bien nette : elles étaient légèrement jaunâtres et présentaient la singulière propriété de passer au jaune brun par la simple addition d'un peu de soude et surtout de l'ammoniaque. Les acides étendus, pas plus que l'eau de baryte, n'y provoquaient de précipitation, et ce n'est que par le sous-acétate de plomb que je suis parvenu à engager la matière colorée dans une combinaison insoluble.

Cette série d'essais indique donc déjà que la matière colorante jaune, insoluble dans l'eau froide, se dissout au contact de l'eau bouillante ou s'y transforme en une matière soluble et acide : cette modification se fait presque totalement avec l'aide du temps, elle est facilitée par la pression.

Les alcalis, en développant la coloration, rendent cette dissolution complète; ainsi, il suffit de faire bouillir du fil pendant douze heures avec de l'ammoniaque, qu'on remplace à mesure que l'ébullition l'évapore, pour obtenir un liquide coloré qui ne donne plus aucun précipité avec les acides.

Tous ces caractères, assez différents de ceux que pré-

sentent généralement les résines, s'accordaient avec les résultats d'analyse élémentaire que je donnerai plus loin, pour me faire abandonner complétement l'idée d'une saponification résineuse.

Il restait à voir si les lessives alcalines jouaient simplement le rôle de dissolvants, et l'expérience n'a pas tardé à me prouver le contraire.

En effet, j'ai dissous dans l'eau un poids connu de carbonate de soude, j'y ai ajouté un grand excès de fil et j'ai fait bouillir pendant huit heures. Reprenant ensuite la liqueur colorée résultant de ce traitement, et la soumettant à l'analyse, je n'y ai plus trouvé trace d'acide carbonique. En répétant ce traitement dans un appareil semblable à ceux qu'exige l'analyse des eaux pour mesurer l'air dissous, j'ai pu suivre le dégagement de l'acide carbonique et recueillir ce gaz.

Le sulfure de sodium agit aussi énergiquement sur le fil que la soude caustique, car il enlève 21,5 pour 100 de son poids au fil préalablement dégraissé par l'alcool.

Après avoir fait bouillir pendant huit heures une dissolution titrée de sulfure de sodium avec un excès de fil, je cherchai à doser l'hydrogène sulfuré restant dans la liqueur, et je constatai qu'il avait totalement disparu : phénomène que m'avait du reste laissé prévoir l'odeur caractéristique de ce gaz, se dégageant pendant l'ébullition.

Ces dernières expériences amènent donc à cette conclusion, que la matière colorante en question agit précisément comme un acide, soit en rougissant le tournesol lorsqu'on la dissout dans l'eau bouillante, soit en décomposant les carbonates et les sulfures alcalins. Cette décomposition est beaucoup moins énergique lorsqu'on ne fait pas intervenir l'ébullition.

Si l'on fait maintenant bouillir du fil avec un lait de chaux (et c'est un procédé de décreusage qui est quelquefois employé industriellement), on arrive aux mêmes résul-

tats qu'avec les alcalis solubles. J'ai ainsi obtenu après vingt-quatre heures d'ébullition une perte de poids de 21,2 pour 100 sur le fil.

Le liquide filtré indique à l'analyse que 100 parties de matière colorante dissoute ont fait passer à l'état soluble 48 parties de chaux. La chaux, du reste, ne précipite pas la matière colorante qui est dissoute dans la soude.

La craie même permet de décreuser le fil beaucoup plus lentement, il est vrai, que la chaux, mais presque aussi complétement : il a fallu une semaine d'ébullition avec un mélange d'eau et de craie pour obtenir une perte de poids du fil de 18,6 pour 100.

L'oxalate d'ammoniaque indique encore ici la formation abondante d'un sel de chaux soluble.

Il est à remarquer que les traitements par la chaux et par la craie ne paraissent pas appelés à un avenir industriel sérieux : ils rendent le fil pelucheux, cotonneux et cassant, surtout lorsque celui-ci a reçu le contact de l'air pendant l'ébullition.

Malgré ces pertes de poids assez identiques aux précédentes pour qu'on puisse sans crainte les attribuer à la même cause, les liquides provenant des traitements à la craie et à la chaux sont à peu près incolores; le précipité qu'ils donnent avec le sous-acétate de plomb est de même nature que dans les essais précédents; mais au lieu d'être coloré en jaune il est complétement blanc. Ce précipité, bien lavé, puis additionné de soude ou, mieux, d'ammoniaque, reprend immédiatement la couleur fauve que donnait jusqu'alors l'action des alcalis. La dissolution incolore de sel de chaux jaunit également par simple addition d'ammoniaque.

Les mêmes phénomènes se présentent lorsqu'on remplace la chaux par la baryte ou la magnésie, et ceci m'amène naturellement à supposer qu'au lieu d'avoir à faire à une matière colorée jaune, il se peut qu'on soit en présence d'une matière blanche dont la coloration n'est provoquée

que par le contact des alcalis et en particulier de l'ammoniaque.

Nous sommes donc arrivés ici à trouver des caractères certains d'acidité et à admettre la probabilité de l'existence d'un corps blanc dont la combinaison avec les alcalis provoque seule la couleur fauve qui jusqu'alors avait fait croire à une matière colorante. Il reste maintenant à déterminer la nature de cet acide.

J'eus recours en premier lieu à l'analyse élémentaire, qui devait me faciliter ces nouvelles recherches; le précipité obtenu par l'acide chlorhydrique faible dans une lessive de soude bouillie avec le fil fut soigneusement lavé, séché à 110 degrés et analysé. J'obtins d'abord une proportion de 1,2 azote pour 100 parties du précipité, c'est-à-dire la totalité de l'azote constatée dans le lin. Il me paraissait possible que cet azote provînt d'albumine végétale dissoute dans la soude, puis précipitée par l'acide en même temps que la substance à analyser; je voulus m'en assurer, et à cet effet je repris de la lessive colorée et je la précipitai partiellement par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique.

La lessive resta assez alcaline pour retenir en dissolution les matières azotées et fournit néanmoins un précipité assez abondant pour l'analyse.

Ce précipité ne donna plus trace d'azote, et je trouvai pour sa composition

Hydrogène	5,0
Carbone	42,8
Oxygène (par différence)	52,2

Ce résultat facilitait déjà beaucoup la revue assez longue que j'avais à faire des acides organiques par l'élimination de tous ceux d'une composition très-différente de celle-ci.

Il n'y avait donc plus à s'occuper par exemple des produits ulmiques dont la coloration brune des sels alcalins

avait d'abord attiré mon attention : ces composés sont solubles dans l'alcool et contiennent un minimum de 65 pour 100 de carbone.

Une foule d'autres faits isolés que j'avais observés et consignés à diverses époques de mes recherches devaient me permettre d'abréger mes hésitations; ainsi, il y avait à prendre en considération l'absence de cristallisation des seuls alcalins, leur consistance gélatineuse et leur coloration; la solubilité des sels de chaux et de baryte, l'insolubilité de l'acide dans l'alcool, sa précipitation par le sous-acétate de plomb, et dans certains cas par l'acétate neutre de plomb, etc.

Le nom de *gomme* souvent attribué à cette substance, la nature gélatineuse de ses dissolutions alcalines concentrées et un certain rapprochement entre la composition trouvée et celle de l'acide métagummique m'ont amené à consacrer un temps assez long à la recherche d'une identité qui n'existe pas. Il n'y a, en effet, aucune communauté de caractères sérieux : ainsi, les acides dérivés de la gomme ont une capacité de saturation très-faible; il en faut 97 parties pour saturer 3 parties de chaux, tandis que l'expérience m'indiquait que l'acide que j'étudiais neutralise environ moitié de son poids de chaux. Les produits gommeux n'ont pas, du reste, la propriété de se colorer en brun au contact de l'ammoniaque, et ils sont sans action sur le tartrate double de potasse et de cuivre. J'obtenais, au contraire, un dépôt d'oxyde rouge de cuivre chaque fois que je mettais mes lessives alcalines bouillantes en présence de la liqueur de Fromherz.

Ce dernier caractère, qui n'est commun qu'à un très-petit nombre de corps organiques, joint à la nature gélatineuse du produit, m'a conduit à examiner les réactions des composés pectiques; et c'est là que j'ai trouvé une communauté de propriétés assez complète et des vérifications assez exactes pour mettre un terme à mes incertitudes.

Les travaux si complets de M. Fremy sur la pectose et ses dérivés ont assigné à ce groupe de corps des caractères si nets et si définis, que, grâce aux recherches de ce savant, toute méprise est devenue impossible.

Rappelons en quelques mots les propriétés principales des acides dérivés de la pectose.

L'acide pectique desséché à 100 degrés est représenté par la formule

$$C^{32}H^{20}O^{28}, 2HO.$$

Il a la composition centésimale suivante :

Hydrogène.	4,84
Carbone	42,29
Oxygène.	52,87

Cet acide est insoluble dans l'eau, mais une longue ébullition le transforme en un acide isomérique très-soluble, qui est l'acide métapectique.

L'acide pectique se combine avec les alcalis pour former des sels solubles et incristallisables.

Tous les autres pectates sont insolubles : le pectate de baryte contient 26,0 baryte pour 100 de son sel, celui de plomb contient 33,8 oxyde de plomb pour 100 de sel.

Les alcalis en excès, à froid et surtout à chaud, transforment l'acide pectique en acide métapectique. Cette modification est toujours annoncée par la couleur brune que prend la liqueur.

Tous les métapectates sont solubles : l'acide métapectique n'est précipité que par le sous-acétate de plomb. Le sel qu'on obtient ainsi contient 67,2 pour 100 de son poids d'oxyde de plomb.

L'acétate neutre de plomb ne précipite pas les métapectates, tandis qu'il précipite les pectates. Les métapectates traités par l'acide chlorhydrique ne donnent pas de précipité, l'acide métapectique restant en dissolution dans la liqueur; l'acide pectique, au contraire, est précipité.

L'acide pectique jouit de la propriété de se dissoudre dans quelques sels ammoniacaux, citrate, oxalate, etc.

Les métapectates produisent avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui noircit par l'ébullition.

L'acide métapectique jouit, comme la glucose, de la propriété de décomposer à l'ébullition le tartrate double de potasse et de cuivre.

Devant un assemblage de caractères aussi précis, bien des essais dont les résultats m'avaient jusqu'alors paru surprenants sont venus se grouper d'eux-mêmes et s'expliquer clairement par les propriétés des acides dérivés de la pectose.

On remarquera d'abord une concordance très-sensible entre la composition centésimale de l'acide pectique et celle que j'avais obtenue par l'analyse éléméntaire.

En prenant le précipité sur lequel avait porté cette analyse, en le redissolvant en partie dans de l'ammoniaque très-étendue et froide, j'obtins, par l'action du chlorure de baryum sur cette dissolution, un précipité contenant 27,3 baryte pour 100 de sel précipité.

Semblable précipité obtenu avec l'acétate de plomb me donna 36,1 oxyde de plomb pour 100 de sel précipité.

C'est à peu de chose près les chiffres que devrait donner l'acide pectique.

Essayons maintenant, si nous arrivons par la transformation de cet acide insoluble en acide soluble, à retrouver les caractères de l'acide métapectique.

Une autre portion de cet acide insoluble a été traitée par de l'ammoniaque concentrée bouillante et fréquemment renouvelée. La matière y devint complétement soluble, la lessive était d'un beau brun, et lorsque l'ébullition eut chassé tout l'excès d'ammoniaque, je constatai qu'il n'y avait plus de précipitation par l'acide chlorhydrique, par le chlorure de baryum, ni par l'acétate de plomb.

La liqueur de Fromherz donnait un dépôt d'oxyde cuivreux, le nitrate d'argent précipitait en noir à l'ébullition, le sous-acétate de plomb donnait un précipité dont le dosage me fournit 67,0 oxyde de plomb pour 100 de sel de plomb.

Une autre portion de l'acide insoluble fut mise au contact de l'oxalate d'ammoniaque ; la dissolution s'y fit facilement, et le liquide devint franchement acide.

Je pourrais encore citer mille autres expériences dont chacune confirmait à son tour une des propriétés des acides pectique et métapectique; mais je crois suffisantes les preuves que je viens d'exposer, et il y aurait inutilité à surcharger encore ce Mémoire déjà trop étendu.

Une autre question qui n'est pas sans intérêt vient maintenant se présenter. Le lin roui contient-il de l'acide pectique tout formé, ou bien renferme-t-il seulement de la pectose, que le conctact des alcalis transforme ensuite en acide pectique? Les caractères établis si nettement par M. Fremy vont me permettre de répondre d'une manière certaine que l'acide pectique existe tout formé dans le lin qui a subi le rouissage.

En effet, il suffit d'une ébullition de quelques secondes pour transformer en pectine toute la pectose contenue dans une substance végétale. La pectose est, comme on le sait, insoluble dans l'eau; la pectine, au contraire, y est très-soluble. Sa nature gélatineuse donne une dissolution visqueuse que précipitent l'alcool et l'acétate de plomb. La pectine est soluble dans les acides étendus et ne précipite pas par le chlorure de baryum.

Le fil de lin bouilli pendant dix minutes avec de l'eau ne présente aucun de ces caractères; le chlorure de baryum donne, au contraire, dans la liqueur un précipité qui indique la présence d'un pectate.

Si maintenant on soumet à la même épreuve du lin

avant qu'il ait subi le rouissage, une ébullition de trois à quatre minutes suffit pour donner à la liqueur une consistance gommeuse, et pour y rendre faciles à vérifier tous les caractères de la pectine et de la parapectine.

Cette dernière précipite par l'acétate neutre de plomb.

Il est facile maintenant de tirer de cet assemblage de faits les conclusions suivantes :

La substance gommeuse qui relie les fibres de lin n'est autre chose que de la pectose. Le rouissage paraît avoir pour but de déterminer la fermentation pectique et de transformer la pectose en pectine qui se dissout, et en acide pectique insoluble qui reste fixé mécaniquement aux fibrilles.

Il y a dans le rouissage une production bien constatée d'ammoniaque; il se forme donc alors un peu de pectate et probablement de métapectate ammoniacal : de là cette coloration particulière des lins sortant du routoir.

Voyons comment devra se faire le lessivage : j'ai dit plus haut que l'eau bouillante suffirait pour transformer l'acide pectique en acide métapectique soluble et, par suite, pour débarrasser le fil de ce produit; mais ce fait n'a pour le praticien qu'un médiocre intérêt, car il serait beaucoup plus coûteux d'entretenir une ébullition pendant plusieurs jours que de la réduire à quelques heures par l'addition d'un alcali.

En tout cas, l'action de l'eau bouillante facilite aux alcalis la transformation en métapectates plus colorés, mais plus solubles que les pectates que l'on obtient à froid : il y a donc avantage à employer les lessives à l'ébullition.

Les pectates que l'on obtient par l'action des alcalis à froid sont d'une consistance gommeuse, et forment autour du fil une sorte d'empois qui le préserve d'une attaque complète.

L'acide pectique agissant avec peu d'énergie sur les car-

bonates alcalins, l'emploi de ceux-ci serait désavantageux si l'on opérait à froid.

L'ébullition, au contraire, transformant l'acide pectique en acide métapectique lui permet alors de décomposer facilement les carbonates, si bien qu'il devient alors indifférent d'employer un alcali caustique ou carbonaté.

Ces faits sont exprimés en chiffres dans le tableau suivant qui résume une série d'expériences comparatives sur des écheveaux de 17 grammes de fil traités par la soude caustique ou carbonatée dans des proportions différentes et avec des variations de durée et de température.

A côté de la perte de poids figure la perte de résistance dont j'ai pu me rendre compte.

L'effort sous lequel le fil a cassé est représenté en kilogrammes. Chaque échantillon a été essayé environ quarante fois, et la moyenne a été indiquée dans le tableau suivant.

Le fil n'est jamais complétement homogène, aussi ne faudra-t-il s'attacher qu'aux chiffres qui s'écartent largement de la résistance moyenne.

Avant toute espèce de traitement, celle-ci se trouvait comprise entre

$$1^{kil},42 \quad \text{et} \quad 1^{kil},56.$$

17 grammes de fil ont été traités par 1 litre d'au contenant :		Traitement à froid pendant 24 heures. Perte de poids.	Traitement à froid pendant 24 heures. Résistance.	Traitement à froid pendant une semaine. Perte de poids.	Traitement à froid pendant une semaine. Résistance.	Traitement à 60 degrés pendant 24 heures. Perte de poids.	Traitement à 60 degrés pendant 24 heures. Résistance.	Traitement à 60 degrés pendant une semaine. Perte de poids.	Traitement à 60 degrés pendant une semaine. Résistance.	Traitement à l'ébullition pendant 2 heures. Perte de poids.	Traitement à l'ébullition pendant 2 heures. Résistance.	Traitement à l'ébullition pendant 8 heures. Perte de poids.	Traitement à l'ébullition pendant 8 heures. Résistance.	Traitement à l'ébullition pendant 24 heures. Perte de poids.	Traitement à l'ébullition pendant 24 heures. Résistance.
	gr	p. 100	kil.	p. 100	kil.	p. 100	kil.	p. 100	kil.	p. 100	kil.	p. 100	kil.	p. 100	kil.
$NaO\,CO^2$....	1,25	»	»	»	»	»	»	6,5	1,28	»	»	10,8	1,23	13,1	1,29
	2,50	»	»	»	»	»	»	9,0	1,32	»	»	13,4	1,26	17,6	1,37
	20,00	1,8	1,38	3,5	1,27	7,0	1,26	8,6	1,60	9,8	1,44	19,2	1,34	»	»
	50,00	4,4	1,51	5,7	1,42	6,0	1,50	12,2	1,31	16,4	1,37	20,0	1,25	22,1	1,28
	100,00	1,7	1,46	3,4	1,38	8,0	1,36	12,0	1,27	19,3	1,45	22,1	1,72	24,5	1,40
$NaO\,HO$.....	0,95	»	»	»	»	»	»	10,4	1,08	»	»	13,8	1,25	13,7	1,45
	1,90	»	»	»	»	»	»	15,7	0,97	»	»	18,6	1,14	18,9	1,22
	15,00	4,1	1,32	5,4	1,14	12,0	1,26	24,1	0,57	21,1	1,37	24,5	1,05	25,1	1,22
	31,60	8,6	1,50	9,8	1,33	15,5	1,57	23,2	0,23	23,3	1,29	25,2	1,15	25,2	1,08
	75,00	13,1	1,21	14,1	1,11	18,7	1,11	24,8	0,88	25,2	0,94	26,5	0,98	26,7	0,91
Chaux éteinte.	10,00	»	»	9,1	0,65	5,9	0,94	22,5	0,05	15,2	1,14	19,5	0,89	21,2	1,11

L'inspection de ce tableau donne pour la résistance du fil les résultats suivants :

L'affaiblissement du fil n'est pas proportionnel à sa perte de poids.

L'affaiblissement du fil est indépendant de la proportion du carbonate de soude employé même en très-faible dose.

Les fils traités par la soude caustique s'affaiblissent plus facilement, lorsque les liqueurs sont concentrées, que ceux traités par le carbonate de soude.

L'emploi de la chaux, même à froid, donne au fil une perte de résistance considérable.

La plus grande cause d'affaiblissement des fils est la durée exagérée de la digestion, particulièrement dans la soude caustique.

Cette durée peut être portée à huit heures d'ébullition, sans que la résistance du fil paraisse en souffrir.

La quantité d'eau mise en présence de l'alcali et du fil exerce aussi son influence, comme on le voit dans le tableau suivant :

DURÉE de L'ÉBULLITION.	2gr,50 $NaO\,CO^2$				1gr90 $NaO\,HO$			
	dans 1 litre d'eau.		dans 250cc d'eau.		dans 1 litre d'eau.		dans 250cc d'eau.	
	Perte de poids.	Rési-stance.	Perte de poids.	Rési-stance.	Perte de poids.	Rési-stance.	Perte de poids.	Rési-stance.
	p. 100	kil	p. 100	kil	p. 100	kil	p. 100	kil
8 heures.	13,4	1,26	16,1	1,25	18,6	1,14	20,2	0,96
24 heures	17,6	1,37	20,4	1,22	18,9	1,37	21,4	0,71

La concentration de la liqueur favorise donc la perte de poids dans les deux cas, et diminue notablement la résistance, lorsqu'on emploie la soude caustique.

Il n'y a dans ces derniers faits peut-être rien qui n'ait été observé depuis longtemps par les praticiens; néanmoins je m'estimerais heureux s'ils trouvent dans ce travail quelques points éclaircis parmi les enseignements si précieux, mais si souvent inexpliqués que donne l'expérience, et si l'opinion nouvelle que j'émets sur le grand problème du rouissage peut amener de sérieux travaux sur la fermentation pectique bien connue, il est vrai, des chimistes, mais à laquelle on ne soupçonnait pas une application industrielle d'une si haute importance.

MÉMOIRE SUR LA THÉORIE PHYSIQUE DE L'ÉLECTROTONE DES NERFS;

Par M. Charles MATTEUCCI.

Traduit des *Actes de la Société Italienne*, 1867, par M. le Dr Levier.

Les physiciens qui s'intéressent aux découvertes en électro-physiologie, science qui aujourd'hui peut se dire à juste titre une branche de la physique, n'ignorent pas l'importante propriété reconnue dans les nerfs par le professeur du Bois-Reymond et désignée par ce savant sous le nom *d'électrotone*. Inutile de récapituler ici toutes les hypothèses qui ont été imaginées, en Allemagne surtout, pour déduire de ce phénomène, dont la cause est encore mystérieuse, l'explication des phénomènes physiologiques des nerfs. Toutefois, pour la compréhension de ce qui va suivre, nous croyons nécessaire de résumer en quelques mots les données que l'on peut considérer actuellement comme bien établies sur le fait découvert par M. du Bois-Reymond.

Si, dans un animal qui vient d'être tué, on prend un

nerf et qu'on le pose sur les deux coussinets ou électrodes d'un galvanomètre excessivement sensible, coussinets distants entre eux de 8 à 10 millimètres, et si ensuite on fait passer un courant électrique par la portion du nerf située en dehors des deux électrodes, à une petite distance de ces derniers, on constate aussitôt une déviation de l'aiguille du galvanomètre, déviation qui se maintient aussi longtemps que dure le passage du courant.

En observant dans quel sens le courant de la pile chemine dans le nerf, il est facile de voir que le courant d'électrotone est toujours dirigé dans le sens même du courant de la pile. On s'était cru fondé à admettre que cette propriété ne se manifestait que dans le nerf encore doué de vitalité, que le courant d'électrotone formait un attribut exclusif du tissu nerveux, et que la section ou la ligature du nerf abolissait entièrement la production du phénomène. Mais des expériences plus rigoureuses ont établi que l'état électrotonique, à circonstances égales, se produit avec plus d'évidence et persiste pendant un temps plus long, dans les gros nerfs des mammifères et des oiseaux, dont l'excitabilité s'éteint presque immédiatement après la mort, que dans les nerfs de la grenouille; de plus, il a été démontré que le nerf sciatique du poulet, du lapin, du mouton peut présenter le phénomène de l'électrotone, encore plusieurs heures après disparition de toute trace d'excitabilité. On sait également aujourd'hui, avec une certitude complète, que si les troncs nerveux possèdent à un très-haut degré la propriété d'entrer en électrotonicité, d'autres tissus du corps, tels que des stries minces de substance cérébrale, de substance médullaire spinale, de membrane vésicale, n'en sont rien moins qu'exempts, bien que dans ces derniers tissus le phénomène apparaisse avec beaucoup moins d'évidence. Enfin, il a été mis hors de doute qu'un nerf lié dans la portion située entre l'entrée du courant de la pile et les

coussinets du galvanomètre, ou coupé au même point, les deux bouts restant exactement juxtaposés, continue à présenter l'état électrotonique, quoique à un degré très-affaibli.

Pour détruire à coup sûr la propriété électrotonique du nerf, indépendamment de l'altération cadavérique qui l'abolit non moins sûrement au bout de quelque temps, le moyen le plus simple consiste à écraser ou à étirer fortement le nerf, ou bien encore à le plonger dans l'eau chaude, opérations qui en désorganisent promptement la structure.

Il y a quelques années, j'ai ajouté à ces notions le fait suivant. Si, pour produire l'état électrotonique, on se sert d'une pile très-forte, composée par exemple de 8 ou de 10 éléments de Bunsen, et si on laisse le circuit fermé pour quelque temps, l'aiguille du galvanomètre, déviée par le courant électrotonique, ne reprend pas immédiatement sa position originaire après l'ouverture du courant de la pile, mais reste déviée plus ou moins constamment pendant un temps assez long. Dans ces conditions, il ne suffit pas d'intervertir le courant de la pile pour intervertir le courant d'électrotone; mais, pour obtenir cet effet, on est obligé de prolonger de beaucoup le passage du courant en sens inverse, et de laver le nerf à l'eau.

Déjà, en publiant mes premières expériences sur le pouvoir électromoteur des nerfs, j'ai fait voir que les courants secondaires obtenus en dehors des électrodes de la pile, présentaient la même direction que le courant de la pile, et qu'en conséquence ils pouvaient être en quelque sorte assimilés aux courants d'électrotone. Cette supposition, qui créait un lien direct entre le phénomène encore inexpliqué de l'électrotone et celui des courants secondaires, bien connu en physique, trouvait un appui dans l'expérience suivante.

On prépare le nerf sciatique d'un poulet ou d'un lapin, et

l'on dispose l'expérience comme il a été décrit plus haut, à la différence près qu'on introduit dans le circuit de la pile et du galvanomètre un double commutateur, permettant de fermer séparément l'un ou l'autre des circuits, alternatives pouvant être réalisées dans un intervalle de temps extrêmement petit. Si maintenant on ferme le circuit de la pile pour ne le rouvrir qu'au bout de deux ou trois minutes, et si, au même instant, on ferme à l'aide du commutateur le circuit du galvanomètre, on voit se manifester également l'électrotone du nerf.

L'analogie que je viens de signaler entre les deux phénomènes en question étant ainsi mise hors de doute, j'ai cherché un mode plus sûr et plus élégant de la faire pleinement ressortir, et je crois y avoir réussi à l'aide des deux expériences que je vais rapporter.

J'enroule autour d'un fil de platine, ayant 1 mètre de longueur et environ $1\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur, une double couche d'un fil mince de lin ou de coton, et j'imbibe cette couche externe d'une dissolution saturée et neutre de sulfate de zinc. Le fil, ainsi préparé, est disposé sur les coussinets du galvanomètre, et l'expérience est faite exactement comme sur le nerf dans lequel on veut produire l'état électrotonique. Je constate, comme résultat constant, que, dans le fil de platine préparé dans le mode indiqué, il naît un courant que j'appellerai *d'électrotone*, très-fort, faisant dévier l'aiguille du galvanomètre [1] de 25 à 30 degrés, dans le cas où la distance entre les points du fil traversé par le courant et les points contigus aux électrodes du galvanomètre, est de 80 centimètres et plus, jusqu'à environ 1 mètre.

Il est à peine besoin de rappeler que dans les expériences sur l'état électrotonique des nerfs cette distance ne dépasse jamais 10 à 15 millimètres.

---

[1] Ce galvanomètre, de vingt-quatre mille tours et doué de toute la sensibilité nécessaire pour de semblables expériences, est fourni par le célèbre constructeur de Paris, M. Ruhmkorff, au prix de 380 francs.

Je veux ici mentionner un fait que j'ai déjà décrit dans mon Mémoire sur le pouvoir électromoteur secondaire des nerfs et d'autres corps humides non métalliques (tels que la pâte de farine, l'argile, le papier, des couches minces de matières végétales et animales), fait qui est de nature à jeter une vive lumière sur le phénomène dont nous avons entrepris l'étude.

On sait qu'un prisme de n'importe lequel des corps que je viens d'énumérer, posé soit sur des électrodes de platine, soit sur des coussinets imbibés de solution de sulfate de zinc, acquiert les polarités secondaires, s'il est traversé pendant quelques minutes par un courant voltaïque. Aussi, dès que le courant cesse de passer et que l'on ferme le circuit du galvanomètre au moyen du prisme polarisé, obtient-on le courant secondaire qui, dans la généralité des cas, chemine en sens inverse du courant de la pile. Disons toutefois que les corps énumérés ne donnent pas, à circonstances égales, des courants secondaires de même intensité. Ainsi, pour choisir un exemple parmi les corps qui donnent un courant secondaire moins intense, une couche prismatique taillée dans une pomme de terre fraîche et polarisée de la manière que je viens d'indiquer, ne fait dévier l'aiguille du galvanomètre que de quelques degrés.

Ce résultat étant bien avéré, après avoir fait passer le courant par la tranche de pomme de terre, j'essayai, avant de la porter sur les coussinets du galvanomètre, d'y superposer un fil de platine bien dépolarisé. Je constatai ainsi que la juxtaposition du fil de platine ne renforçait pas sensiblement le courant secondaire, résultat qui, d'ailleurs, était à prévoir, en raison de la mauvaise conductibilité de la couche végétale. Il n'en est plus ainsi, si le fil de platine est posé sur la couche de pomme de terre avant que l'on ait fait passer le courant par cette dernière, et cela se conçoit, puisqu'alors il se développe, au contact du platine et

du corps végétal humide, une polarité secondaire de grande intensité sur une grande étendue.

Si l'on expérimente avec d'autres fils d'un métal quelconque, on obtient les mêmes effets, quoique plus faibles, ce qui n'a rien que de naturel, si l'on tient compte des propriétés bien connues du platine quant aux polarités secondaires. Ajoutons que des effets analogues, quoique moins marqués, s'obtiennent également si, au lieu de fils métalliques, on se sert de petits cylindres d'autres substances, telles que la graphite, le coke, la pyrite et même le charbon commun de bois. L'expérience réussit encore avec les corps cités en dernier lieu, si on les réduit en poudre et si l'on en remplit soit des cylindres minces d'intestin d'oiseau ou de grenouille, soit des cylindres creux de pâte de farine préalablement imbibée de liquide, soit enfin des tuyaux de paille fraîche.

Avec des bandes de papier réactif de tournesol, convenablement disposées au contact du fil de platine préparé dans le mode indiqué, il est facile d'observer de quelle manière les produits de l'électrolysation se distribuent extérieurement aux électrodes de la pile et dans l'espace compris entre eux. Dans la proximité immédiate des deux électrodes, on voit se manifester au pôle positif les signes de l'acide, et au pôle négatif ceux de la base. Extérieurement au pôle positif il y a, au contraire, réaction alcaline se propageant, en peu de minutes, à une assez grande distance de l'électrode, grâce aux filets du courant qui, de la couche liquide externe, pénètrent dans le fil de platine interne. Extérieurement au pôle négatif on voit, en revanche, se manifester la réaction acide due aux filets du courant qui sortent du fil de platine et qui, de là, circulent dans la couche liquide externe.

Ces quelques données, rapprochées des notions que l'on possède sur les courants engendrés entre liquides acides et alcalins, suffisent pour démontrer que les courants se-

condaires, que nous appellerons *d'électrotone,* doivent présenter une grande intensité dans les fils de platine préparés d'après notre méthode ; et, de plus, qu'en dehors des électrodes, ils cheminent dans le même sens que le courant de la pile entre les électrodes.

Je rappellerai encore le fait, aujourd'hui bien connu, de la non-production des polarités secondaires, si, pour l'expérience qui nous occupe, on se sert d'un fil de zinc bien amalgamé que l'on met en contact avec des coussinets imprégnés d'une solution saturée et neutre de sulfate de zinc. Le défaut des courants secondaires, dans ce cas, tient à ce qu'il ne se forme pas de produits électrolytiques pouvant se déposer et se conserver sur les électrodes et y développer leurs actions chimiques réciproques. Il n'est pas de physicien qui ignore que l'usage des électrodes de zinc amalgamé et des coussinets imbibés de solution de sulfate de zinc, usage introduit dans les expériences d'électro-physiologie par nous et par M. Regnault, est aujourd'hui universellement adopté et constitue un des progrès les plus importants de cette méthode expérimentale.

Ajoutons que, si les expériences sur l'électrotonicité du fil de platine préparé d'après notre procédé sont faites dans le but d'étudier ce qui a lieu à la suite de la section ou de la ligature du fil, les effets sont analogues à ceux que l'on obtient sur les nerfs ; c'est-à-dire que l'on constate, dans ces cas, une forte diminution de l'électrotonicité, qui n'est cependant pas entièrement détruite.

Voici, pour terminer, une autre expérience sûre et élégante que j'ai montrée pour la première fois, l'année dernière, dans mon cours d'électro-physiologie, et qui ne laisse guère de doute sur l'origine que j'ai cru devoir assigner aux courants électrotoniques engendrés dans le fil de platine recouvert de fil de coton.

Je prends un fil de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre de zinc que j'amalgame avec soin et que je revêts d'une couche de fil de coton ou

de lin. Cette couche est imprégnée de solution de sulfate de zinc, après quoi l'on dispose le fil de zinc préparé, ainsi qu'il a été décrit pour le fil de platine. L'expérience est faite dans la manière décrite et donne pour résultat constant *qu'on ne trouve pas de trace de courant d'électrotone avec ce fil de zinc, même dans le cas où la distance entre les électrodes de la pile et les coussinets du galvanomètre n'est que de quelques millimètres* [1]. Lorsqu'on compare le fil de platine au fil de zinc amalgamé, on a, à 15 ou 20 millimètres de distance, par exemple, avec le premier, une déviation de 50 ou 60 degrés, et *rien* avec le zinc.

Il n'est donc pas possible de conserver la moindre incertitude sur la nature des effets qui s'obtiennent à l'aide des fils de platine et de zinc, préparés et mis en expérience d'après la méthode décrite dans ce Mémoire. C'est évidemment suivant que les polarités secondaires peuvent se développer ou non, que l'on obtient ou que l'on n'obtient pas le courant d'électrotone, si énergique dans le fil de platine, et nul, ou presque nul, dans le fil de zinc.

Mais nous pouvons également, sans faire violence aux règles des bons raisonnements en philosophie naturelle, assigner la même origine à l'état électrotonique des nerfs. A ce point de vue, et conformément à toutes les analogies, le nerf à l'état d'intégrité peut être comparé à un fil métallique revêtu d'une couche humide et conductrice; le cylindre-axis représenterait le fil métallique central, tandis que la matière liquide et le névrilemme, qui servent d'en-

---

[1] J'ai à peine besoin de faire remarquer que, pour obtenir ce résultat, il est essentiel que le fil de zinc soit parfaitement amalgamé et que le liquide soit une solution saturée et neutre de sulfate de zinc pur. J'ai vu plusieurs fois, dans ces derniers temps, que le même fil de zinc, après avoir été une première fois amalgamé, donnait, à une certaine distance, un faible courant d'électrotone; mais, à mesure que l'on renouvelait l'amalgamation, toutes les autres conditions restant les mêmes, ce courant s'affaiblissait de plus en plus et finissait par disparaître complétement ou par devenir à peine appréciable.

veloppe au cylindre-axis, seraient considérés comme la couche humide externe.

Il va sans dire, qu'avec cette conclusion, nous n'entendons pas exprimer plus qu'une hypothèse déduite des analogies bien fondées qui forment le sujet de ce Mémoire, et qu'il appartiendra aux progrès ultérieurs de la physiologie de confirmer ou d'infirmer notre manière de voir.

Florence, du Musée de Physique, 29 février 1868.

MÉMOIRE SUR LA DÉTENTE ET LA COMPRESSION DES VAPEURS SATURÉES;

Par M. Achille CAZIN.

I. — Introduction.

La théorie mécanique de la chaleur a pour objet d'établir des relations numériques entre les propriétés thermiques des corps à l'aide d'un petit nombre de principes fondamentaux, et indépendamment de toute hypothèse sur la nature intime de la chaleur. Jusqu'a présent, elle a pour point de départ deux principes, dont l'un, dû à MM. Mayer et Joule, peut être regardé comme un fait d'expérience, et dont l'autre, entrevu par Sadi Carnot, puis formulé définitivement par M. Clausius et par M. Rankine, n'est pas susceptible d'une vérification directe. En partant de ces deux principes, MM. Clausius en Allemagne, Rankine et Thomson en Angleterre, Hirn en France, et beaucoup d'autres savants ont établi par le raisonnement mathématique un grand nombre de relations entre les diverses propriétés thermiques des corps. Plusieurs de ces relations confirment des faits connus; d'autres n'ont pas encore été l'objet de recherches expérimentales, de telle sorte que la théorie devance souvent l'expérience. Il importe que les indications de la théorie

soient vérifiées, et que la physique s'enrichisse des nouvelles découvertes que cette théorie fait prévoir. Lorsque toutes les vérifications auront été faites, les bases de la thermodynamique seront indiscutables et l'œuvre capitale de la physique moderne sera achevée.

Parmi les conséquences des équations fondamentales de la thermodynamique qui sont susceptibles d'une vérification expérimentale directe, il en est une dont la singularité et l'importance n'ont pu échapper aux divers auteurs qui se sont occupés de la nouvelle théorie. Aussi la trouve-t-on indiquée simultanément dans plusieurs Mémoires contemporains, et il est bien difficile de reconnaître d'une manière certaine auquel de ces auteurs appartient la priorité. Je réclame donc particulièrement l'indulgence, en essayant de donner un aperçu historique de la question qui fait l'objet de ce Mémoire. Voici d'abord quelle est la question à résoudre. Une vapeur se trouve à l'état de saturation et sèche dans un espace dont les parois sont imperméables à la chaleur : comment se comporte-t-elle, lorsqu'on la dilate ou qu'on la comprime sans addition ni soustraction de chaleur, la force expansive de la vapeur faisant sans cesse équilibre à la pression extérieure?

Pendant longtemps on a cru qu'une telle vapeur restait à l'état de saturation : M. de Pambour a admis cela dans sa théorie des machines à vapeur [1]. En février 1850, M. Clausius a communiqué à l'Académie de Berlin son premier Mémoire [2] sur la thermodynamique, et on y trouve une solution de la question pour la vapeur d'eau seulement. Appliquant à ses formules les résultats expérimentaux de M. Regnault, M. Clausius établit que la vapeur d'eau doit se condenser en partie par la compression,

---

[1] *Théorie des machines à vapeur;* par le comte de Pambour. Paris, 1844.

[2] *Théorie mécanique de la chaleur;* par R. Clausius, traduite par F. Folie. Paris, 1868.

et se surchauffer par la détente, c'est-à-dire acquérir une pression inférieure à la tension maxima qui correspond à sa température; il rappelle à cette occasion une observation de M. de Pambour qui est favorable à sa conclusion : c'est que la vapeur qui sort du cylindre d'une machine a toujours la température pour laquelle la pression observée en même temps est le maximum. Dans le même Mémoire, M. Clausius dit : « Nous pourrions appliquer notre équation aux vapeurs de tous les liquides de la même manière qu'à la vapeur d'eau...., mais nous n'aborderons pas ces applications. » Cette propriété de la vapeur d'eau a été introduite dans la nouvelle théorie de la machine à vapeur que M. Clausius a publiée en 1856.

En Angleterre, M. Rankine est arrivé presque en même temps à la même conclusion (1); mais il a donné pour calculer le poids de la vapeur d'eau condensée pendant la détente, une formule différente de celle de M. Clausius, parce qu'il a appliqué aux vapeurs saturées les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Récemment, à l'occasion d'une Note que j'ai présentée à l'Académie le 2 janvier 1866, M. Rankine a publié une Note dans les *Annales de Chimie et de Physique* (t. VIII, 4e série), dans laquelle sont rapportés quelques passages de son Mémoire de 1850. Il en résulterait que dès cette époque le savant anglais reconnaissait comme possible pour d'autres liquides une inversion dans le sens des effets, c'est-à-dire une condensation par la compression et un surchauffement par la détente. Mais il pensait qu'*aux températures ordinaires* les vapeurs dont les propriétés sont connues se comportent comme l'eau.

On trouve une indication plus précise dans un Mémoire du même auteur sur la thermodynamique, publié dans les *Philosophical Transactions*, 1854, p. 166. M. Rankine dit que la vapeur d'eau doit se condenser partiellement par la

---

(1) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX.

détente et se surchauffer par la compression pour toutes les températures inférieures à 523 degrés. Mais il ajoute que *probablement les autres vapeurs se comportent de la même manière aux températures où elles peuvent servir dans la pratique.* Si M. Rankine avait eu les formules empiriques que M. Regnault a données depuis cette époque pour un grand nombre de liquides, il n'aurait certainement pas écrit cette phrase, qui, comme on le verra, n'est pas exacte.

En 1853, M. Hirn a fait le premier une expérience qui confirme pour l'eau le résultat de la théorie, et, ce qui est digne d'être remarqué, il ne connaissait pas encore à cette époque les travaux mathématiques de MM. Clausius et Rankine (1). La vapeur d'eau à haute pression remplissant un cylindre à glaces parallèles, M. Hirn opéra la détente en laissant s'échapper un jet de vapeur dans l'atmosphère, et il vit un épais brouillard obscurcir complétement l'intérieur du cylindre. La condensation d'une partie de la vapeur était donc prouvée par l'observation.

Plus tard, en 1863, M. Hirn, prenant les résultats des recherches de M. Regnault qui venaient d'être publiés (2), les a appliqués à l'équation de M. Clausius, et il a reconnu, tant par le calcul que par l'expérience, que le sulfure de carbone se comportait comme l'eau, mais que l'éther sulfurique au contraire se condensait partiellement par la compression et se surchauffait par la détente (3). Voici comment M. Hirn décrit son expérience. « Au col d'un flacon résistant en cristal, j'adaptai une pompe dont la capacité approchait de celle du flacon, et dont le bas était muni d'un robinet. Ayant versé de l'éther dans le flacon, on le plongeait jusqu'au col dans de l'eau à 50 degrés environ ; on ouvrait le robinet jusqu'à ce qu'on jugeât que l'air fût complétement expulsé ; puis on fermait le robinet,

---

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, n° 133.
(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI ; 1862.
(3) *Cosmos*, 10 avril 1863.

on plongeait la pompe elle-même avec le flacon dans l'eau chaude. A l'instant, le piston était poussé jusqu'en haut par la vapeur de l'éther : retirant alors rapidement l'appareil de l'eau, on faisait descendre vivement le piston. A l'instant même, et seulement pendant un instant, le flacon se remplissait d'un brouillard très-visible. »

Ce changement de sens dans les effets devait naturellement conduire à une discussion attentive des formules relatives aux divers liquides qu'avait données M. Regnault.

Nous trouvons dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, de juin 1863, des exemples traités par M. Combes sur le chloroforme et le chlorure de carbone; puis dans les *Annales de Chimie et de Physique*, en 1864, les résultats d'une discussion analogue, obtenus par M. Dupré sur la benzine, le chloroforme, le chlorure de carbone, l'alcool, l'éther chlorhydrique, l'éther iodhydrique, l'acétone, l'eau, l'éther ordinaire. M. Dupré était arrivé à ces résultats, en suivant une marche différente de celles de M. Clausius et de M. Rankine dans un Mémoire présenté à l'Académie, le 18 mai 1863 ([1]).

Voici en quoi consiste la loi générale annoncée par la théorie, et qui comprend, comme cas particuliers, les phénomènes observés par M. Hirn.

Il existerait pour chaque liquide une température à laquelle sa vapeur saturée renfermée dans une enceinte imperméable à la chaleur peut subir une détente ou une compression infiniment petite, sans être ni surchauffée, ni partiellement condensée; aux températures inférieures, la détente serait accompagnée d'une condensation partielle, et la compression d'un surchauffement; aux températures supérieures, l'inverse aurait lieu : la compression amènerait une condensation partielle, et la détente un surchauffement.

D'après M. Dupré, la température d'inversion serait vers

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 960.

—116 degrés pour l'éther ordinaire et vers 520 degrés pour l'eau, ce qui explique pourquoi, dans les circonstances ordinaires, où opérait M. Hirn, la détente est toujours accompagnée d'un surchauffement pour l'éther et d'une condensation pour l'eau. On voit que pour l'eau le nombre de M. Dupré est à peu près celui de M. Rankine.

Telle est la loi remarquable que je me suis proposé de vérifier expérimentalement en 1865. Mon projet, soumis à la Commission de Physique de l'Association scientifique, reçut son approbation, et les fonds nécessaires pour la construction des appareils me furent accordés. Ces recherches ont été entreprises avec l'assentiment des savants qui s'étaient antérieurement occupés de cette question, et les appareils ont été installés dans une salle de l'Observatoire impérial de Paris, que le Directeur M. le Verrier a mis généreusement à ma disposition. Je suis heureux d'avoir une occasion de lui témoigner ma reconnaissance. Je prie aussi M. Regnault et M. Hirn de recevoir mes remercîments pour les bons conseils qu'ils ont bien voulu me donner au sujet des nouveanx appareils que j'ai dû établir. Les expériences ont été répétées devant plusieurs Membres de la Commission de Physique de l'Association, et je les remercie vivement des encouragements qu'ils m'ont donnés dans une recherche qui n'était pas sans difficultés.

II. — Première série d'expériences.

La construction d'un appareil propre à observer la détente des vapeurs seulement m'ayant paru plus facile que celle d'un appareil propre à observer aussi bien la compression que la détente, j'ai cru devoir effectuer une première série d'expériences sur la détente seule, afin de me familiariser avec ce nouveau genre d'observations, et de faire le plus économiquement possible les tâtonnements préalables, nécessaires avant l'entreprise d'un appareil définitif. Les résultats généraux de cette série ont été pré-

sentés à l'Académie des Sciences, le 2 janvier 1866. Je vais les décrire avec détail.

Description d'un appareil pour la détente des vapeurs [*Pl. III, fig.* 1] ([1]).

La vapeur est renfermée dans un cylindre de cuivre AB, de 60 centimètres de longueur sur 12 centimètres de diamètre, ayant une capacité de $7^{l},159$. Les bases de ce cylindre portent des tubulures AC, BD, disposées en ligne droite, et ayant 12 centimètres de longueur. Ces tubulures sont ajustées, comme on le verra tout à l'heure, sur les parois opposées d'une cuve de cuivre EE, et elles sont fermées par des plaques de verre A et B. Les parois de la cuve sont percées d'ouvertures C et D dans la direction de l'axe du cylindre, et ces ouvertures sont elles-mêmes fermées par des plaques de verre. Grâce à cette disposition, lorsque la cuve EE est remplie d'huile que l'on chauffe, les glaces A, B sont à la même température que le bain, étant soustraites au contact de l'air extérieur et au rayonnement. La cuve contient 100 litres d'huile; elle est chauffée par une rampe de becs de gaz FF placée au-dessous. Le cylindre AB porte en bas une tubulure G, actuellement fermée, et dont on s'est servi plus tard; puis en haut, trois tubulures, dont voici les usages.

La tubulure H porte un robinet et un petit réservoir I contenant le liquide que l'on étudie, un tube de verre sert d'indicateur de niveau, et le robinet supérieur J est mis en relation par un tube de plomb avec un réservoir K, où se trouve de l'air comprimé. Quand on veut introduire le liquide dans le cylindre à glaces AB, on établit dans le réservoir I une pression convenable, et en ouvrant le robinet H on fait tomber le liquide. Ce robinet a un canal très-

---

([1]) Tous les appareils ont été construits par M. Golaz, dont le zèle et l'habileté sont justement appréciés.

étroit, afin qu'on puisse régler facilement la rapidité de l'écoulement et n'introduire que de petites quantités de liquide, si cela est nécessaire. On peut mesurer le volume du liquide introduit par le déplacement du niveau, observé le long du tube indicateur, lequel est muni à cet effet d'une graduation.

La tubulure L porte un robinet et un tube de cuivre MN qui s'ajuste sur la petite branche d'un manomètre à air libre NO. Le liquide mis en expérience remplit l'espace compris entre le niveau intérieur du mercure dans le manomètre et le robinet L. On peut introduire ce liquide par le robinet M.

Le tubulure Q porte un robinet à large ouverture que l'on peut faire communiquer avec un réservoir P de 9 litres environ, dans lequel se trouve de l'air à une pression inférieure à celle que doit avoir la vapeur contenue dans le cylindre AB. Pour opérer la détente, on ouvre le robinet Q; la vapeur se précipite dans le réservoir P, et comme il est environné d'eau froide, elle se condense immédiatement.

Un couvercle de métal recouvre toute la cuve, et présente des ouvertures pour laisser passer les tubes, les tiges d'un agitateur RR, et celles des thermomètres T, T′. Enfin une glace S placée dans la direction de l'axe du cylindre AB complète l'ensemble de l'appareil.

Les difficultés que présente l'établissement d'un appareil destiné à renfermer des vapeurs, telles que celles du chloroforme, de la benzine, etc., à des températures et des pressions élevées, sont assez grandes, pour que je croie utile de donner quelques détails de construction. Personne ne pouvait triompher de ces difficultés, mieux que M. Golaz, qui a acquis, en construisant les appareils de M. Regnault, une expérience bien précieuse pour les physiciens.

1° *Ajustement des tubulures* AC, BD (*fig.* 2).

Il fallait que l'on pût enlever de temps en temps les glaces

pour les nettoyer, sans avoir besoin de démontrer tout l'appareil. La tubulure AC du cylindre est terminée par une plaque annulaire *ab*, mastiquée au minium sur la paroi EE de la cuve, et serrée par des boulons contre cette paroi. Les boulons sont portés par une seconde plaque annulaire *cd*, mastiquée au minium sur la face extérieure de la paroi. Une troisième plaque semblable *gh*, portant un tube *ef*, est aussi mastiquée au minium sur la plaque *cd*, et serrée contre cette plaque par des vis. L'extrémité *f* du tube porte la glace A. C'est un disque de verre ajusté comme les objectifs de lunettes ; il est entouré d'un bourrelet de fil de plomb, fortement tassé avec du mastic au minium et serré par la virole. On obtient ainsi une fermeture hermétique. Le second verre qui ferme l'autre extrémité *e* est disposé comme un oculaire de lunette, et le tuyau *ik* qui le contient s'enfonce simplement à la main à l'entrée du tube *ef*. On voit que pour nettoyer la glace A, il n'y a qu'à dévisser la plaque *gh*, et en retirant cette plaque, on enlève le tube intérieur *ef*, sans qu'on dérange le reste de l'ajustement.

2° *Ajustement du tube indicateur de niveau* I.

Il fallait retenir des liquides dissolvant tous les mastics. On voit sur la *fig*. 3 la disposition adoptée. L'extrémité du tube de verre est engagée dans une monture métallique, formée de deux viroles, qui laissent entre elles et le tube une cavité annulaire ; on remplit cette cavité de papier d'étain, et on serre ensuite les deux viroles l'une contre l'autre à l'aide de vis.

3° *Ajustement de la monture métallique sur la petite branche du manomètre* NO (*fig*. 4).

Le tube de verre présente vers son extrémité un bourrelet *aa*, engagé dans la cavité annulaire que forment deux viroles *bb*, *cc*, semblables aux précédentes. On interpose

simplement du mastic au minium et on serre les viroles avec des vis.

4° *Ajustement des raccords et des robinets.*

Les raccords sont ceux qu'a imaginés M. Regnault : ce sont des troncs de cône, appliqués l'un contre l'autre par leurs grandes bases avec interposition de rondelles de carton, et serrés fortement par un collier.

Les trois robinets H, Q, L, qui doivent être fortement chauffés, sont disposés comme on le voit sur la *fig.* 5. Les extrémités du conduit du robinet sont évasées en cônes, et les tuyaux sont terminés par des troncs de cône qui s'appliquent exactement, sans l'interposition d'aucun mastic, contre les parois des cavités du robinet. Un écrou mobile placé au bout du tuyau se visse sur le robinet et produit un serrage qui assure la fermeture. Enfin, les robinets sont graissés avec du caoutchouc fondu.

Avec ces dispositions, j'ai pu porter des vapeurs à 250 degrés et à une pression de 10 atmosphères.

Marche d'une expérience.

Le liquide ayant été introduit dans le réservoir I (*fig.* 1), et les robinets J, H, étant fermés, on porte le bain d'huile à la température voulue. On ajuste sur le robinet Q un raccord qui fait communiquer le cylindre AB avec une machine pneumatique ; on fait le vide et on ferme le robinet Q. On comprime ensuite de l'air dans le réservoir K, de manière que la pression soit supérieure à la tension maxima de la vapeur. Ouvrant alors les robinets J et H, on introduit lentement le liquide dans l'appareil. Lorsque la quantité de liquide introduite est à peu près celle qui est capable de saturer le cylindre AB, on ouvre un peu le robinet L, M étant fermé, et le mercure s'élève rapidement dans la branche ouverte du manomètre ; la vapeur se condense dans le tuyau MN ; mais le liquide continuant à tomber du ré-

servoir I, on obtient bientôt une pression constante, et un léger dépôt de gouttelettes liquides s'opère sur les glaces A et B, ce qui indique qu'il y a dans l'appareil un petit excès liquide. On ferme les robinets H et L, et l'on est prêt à observer la détente.

Pour cela, on établit dans le réservoir P une pression inférieure à la tension maxima de la vapeur qui est relative à la température du bain, en observant le manomètre V; on ajuste sur le robinet Q le tube mm', et un aide ouvre successivement les robinets m' et Q, en même temps qu'on regarde à travers les glaces C, A, B, D, le miroir S réfléchissant la lumière des nuées. La condensation partielle de la vapeur pendant la détente est indiquée par un brouillard plus ou moins intense, qui peut souvent obscurcir complétement tout l'intérieur de l'appareil.

La vapeur se condense dans le réservoir P, sans modifier notablement la pression de l'air qui s'y trouve, et on peut recommencer plusieurs fois l'expérience dans les mêmes circonstances.

Plusieurs expériences ont été faites en effectuant la détente dans l'atmosphère; on supprimait alors le réservoir P et le tube mm', mais on n'a guère opéré ainsi avec les liquides dont le prix est assez élevé, tels que le chloroforme et la benzine; il valait mieux recueillir la vapeur dans le réservoir P, pour faire servir le liquide condensé à de nouvelles expériences.

On remarquera que les parois de l'espace occupé par la vapeur ne sont pas exactement à la même température, soit à cause du petit espace laissé entre les tubes portant les glaces et les tubulures du cylindre AB, soit à cause des portions des tubes H, Q, L non immergées dans le bain d'huile. On a remédié à ce dernier inconvénient en chauffant ces portions avec de petits becs de gaz. Mais néanmoins la pression de la vapeur s'est toujours montrée inférieure à la tension maxima relative à la température du

bain d'huile, telle qu'elle est indiquée dans les Mémoires de M. Regnault. Cette différence est expliquée en partie par les circonstances que je viens de mentionner; on ne saurait l'attribuer toujours à un défaut de pureté des liquides, puisqu'elle se présente aussi avec l'eau, quoiqu'elle soit moindre qu'avec les autres liquides.

III. — Résultats des expériences de la première série.

1° *Vapeur d'eau.*

Il y a toujours eu condensation partielle par la détente, lorsque la chute de pression était supérieure à 20 centimètres de mercure, et que les glaces étaient bien sèches, ce qui indiquait qu'il n'y avait pas d'excès liquide dans l'appareil.

On a effectué l'écoulement soit dans l'atmosphère, en ouvrant le robinet Q pendant un instant très-court, soit dans le réservoir P contenant de l'air comprimé. La température a été portée jusqu'à 165 degrés et la pression à 7 atmosphères environ. Lorsque la détente est faible, le brouillard apparaît avec des couleurs souvent très-vives; lorsqu'elle est assez grande, il y a obscurcissement complet dans tout l'appareil.

On peut voir dans le Mémoire sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée que nous avons publié, M. Hirn et moi, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (t. X, 1867), quelle est la succession des couleurs suivant l'intensité du brouillard.

Ce fait est digne de remarque; car je ne l'ai pas observé avec les autres vapeurs. Il ne me paraît pas s'expliquer comme les anneaux du lycopode.

Ces expériences confirment celles que M. Hirn a faites en 1853.

2° *Vapeur d'éther.*

En opérant exactement comme avec l'eau, je n'ai jamais observé de brouillard, quelque grande que fût la détente. La température a été portée à 100 degrés, et la pression était alors de $6^{atm},5$ environ.

Ce résultat est conforme à l'expérience faite par M. Hirn en 1863.

3° *Vapeur de chloroforme.*

Le chloroforme employé a été préparé par M. Rousseau avec le plus grand soin. On s'est servi de la partie de ce produit qui était distillée entre 62 et 64 degrés. Ce n'est pas un produit chimiquement pur; aussi les températures observées sont-elles plus élevées que les températures de saturation qui correspondent aux pressions observées d'après les expériences de M. Regnault. La différence varie de 1 à 3 degrés. Cette cause de différence s'ajoute à celle que j'ai déjà signalée.

Je pense que, malgré cette difficulté, les expériences suivantes présentent une exactitude suffisante pour le but que je me propose d'atteindre :

PRESSION de la vapeur.	TEMPÉRATURE observée.	TEMPÉRATURE d'après les tables.	EXCÈS de pression.	EFFET OBSERVÉ.
166 c	88°	86°	90 c	Condensation.
185	93	90	109	Id.
238	102	99	162	Id.
240	103	100	92	Id.
312	113	110	105	Id.
366	120	117	218	Id.
386	123	119	201	Id.
393	121	120	204	Id.
435	127	125	85	Pas de condensation.
442	128	126	113	Id.
451	130	127	375	Cond^{on} à la fin de la détente.
461	131	128	110	Pas de condensation.
478	131	129	252	Cond^{on} à la fin de la détente.
645	149	144	250	Pas de condensation.
666	149	146	264	Id.
666	149	146	590	Id.

La troisième colonne de ce tableau contient les températures calculées d'après les Tables de M. Regnault pour chacune des pressions observées de la vapeur. Voici les conclusions de ce tableau :

1° Jusqu'à 123 degrés la détente est toujours accompagnée d'une condensation partielle ; près de cette température la condensation est faible, on ne l'observe qu'avec une chute de pression de 2 mètres de mercure. Ce nombre dépend évidemment de la disposition de l'appareil, et surtout de la section de l'orifice d'écoulement, qui était trop petite (5 millimètres de diamètre).

2° Au-dessus de 145 degrés, il n'y a pas de condensation, même avec une chute de pression mesurée par 6 mètres de mercure.

3° Entre 123 et 145 degrés, une faible détente ne produit pas de condensation ; mais quand elle est suffisante, il

y a condensation à la fin de la détente. Une chute de pression mesurée par 3 mètres de mercure donne lieu à la condensation.

Les deux premières observations s'expliquent par l'existence d'une température d'inversion voisine de 123 degrés. La troisième semble indiquer un fait nouveau. Lorsque la détente s'effectue à partir d'une température supérieure à celle d'inversion, la vapeur est d'abord surchauffée; c'est la prévision connue. Mais à mesure que la vapeur se dilate, elle se rapproche de l'état de saturation, et elle l'atteint à une température inférieure au point d'inversion. Dès lors la condensation partielle commence, et la vapeur reste saturée.

Il serait possible d'observer assez exactement l'instant où la saturation commence, en variant par degrés la pression de l'air du réservoir qui reçoit la vapeur, et de déduire la loi de la détente d'un grand nombre d'observations de ce genre. Mais l'appareil devrait recevoir pour cette recherche plusieurs modifications, et pour ne pas m'écarter du but proposé, qui est la vérification du point d'inversion, je ferai de cette recherche l'objet d'un travail ultérieur.

Cette première série d'expériences m'ayant montré que le chloroforme se prêtait très-bien aux recherches relatives à l'inversion, j'ai fait construire un appareil qui permît de dilater ou de comprimer brusquement la vapeur

IV. — Deuxième série d'expériences.

Description d'un appareil pour la détente et la compression des vapeurs.

Le cylindre à glaces parallèles précédemment décrit a reçu les additions nécessaires pour qu'il fût possible d'y comprimer brusquement la vapeur (*fig.* 6).

A la tubulure G est adapté un conduit en cuivre *ab* ter-

miné en *b* par une plaque horizontale. Sur cette plaque est mastiqué au minium et serré à l'aide de vis un cylindre vertical *cd* d'une hauteur de 30 centimètres et d'un diamètre de 68 millimètres. Dans ce cylindre se trouve un piston métallique *m* dont on trouvera plus loin la description. La tige de ce piston traverse une boîte à étoupes, et elle est reliée à la tige d'un second piston ordinaire *p* placé dans le cylindre vertical *ef*. On fait mouvoir le piston *m* en comprimant de l'air soit au-dessous, soit au-dessus du piston *p*. A cet effet, les tubulures *e* et *f* sont munies de tubes de plomb qui se raccordent respectivement aux robinets *g*, *h* d'un réservoir P où se trouve l'air comprimé. Ces robinets sont disposés comme celui d'une machine pneumatique ordinaire (*fig.* 7), de manière qu'on puisse à volonté faire communiquer un des compartiments du cylindre *ef* avec l'atmosphère, et l'autre avec l'intérieur du réservoir P. Avec cette disposition, il est très-facile de faire monter ou descendre le piston métallique *m* pour opérer soit la détente, soit la compression de la vapeur.

Le liquide est renfermé dans la chaudière K, laquelle communique d'une part avec le manomètre à air libre NO déjà décrit, d'autre part avec le robinet H du cylindre à glaces et avec la tubulure *i* située au sommet du cylindre à piston. Les tuyaux *ik*, *ln* sont en cuivre, et on les chauffe à l'aide de becs de gaz, afin que leur température soit supérieure à celle de la vapeur.

Il est ainsi très-facile de faire passer la vapeur sèche de la chaudière K dans le cylindre AB, en ouvrant le robinet H, et de faire arriver la vapeur sèche au-dessus du piston *m* en ouvrant le robinet *r*. Le piston *m* est alors également pressé sur ses deux faces, et la résistance au mouvement se réduit presque au frottement. Quand on veut, par exemple, comprimer la vapeur, on ferme le robinet H et on laisse *r* ouvert. On abaisse le piston *m*, et comme la dimension de la chaudière est de 8 litres environ et qu'il

s'y trouve un excès liquide qui peut se vaporiser très-rapidement, la pression diminue insensiblement au-dessus du piston, tandis qu'elle croît dans le cylindre AB.

Outre l'avantage que je viens d'indiquer, cette disposition en offre un autre qui est capital et qui m'a décidé à l'adopter. Le piston n'a pas besoin d'être hermétique. Pendant un déplacement brusque, la quantité de vapeur qui peut passer dans les interstices est très-faible et elle n'offre aucun inconvénient. Or, après plusieurs tentatives pour construire un piston métallique qui fût hermétique à de hautes températures, nous avons dû y renoncer, et la méthode que je viens d'indiquer m'a permis de lever la difficulté.

J'ajouterai à cette description générale quelques détails de construction relatifs aux pièces qui n'existaient pas dans l'appareil de la *fig.* 1.

1° Le piston métallique *m* est formé par deux godets annulaires de laiton à bords minces et flexibles, travaillés au tour avec beaucoup de soin (*fig.* 8). Ces godets sont vissés sur l'extrémité de la tige et serrés l'un contre l'autre. Le cylindre *cd* (*fig.* 6), qui contient le piston est aussi en laiton, de sorte que sa dilatation est la même que celle du piston.

2° Le cylindre *cd* doit être solidement fixé pour que le piston ne le déplace pas, sans quoi les joints du conduit *ab* pourraient être dérangés. A cet effet, un plateau de fonte *o* (*fig.* 10) est placé au-dessous de la cuve EE, pour soutenir le cylindre *cd*; le pied de ce plateau est vissé dans une colonne fixée sur la table, et en tournant ce pied, on l'amène au contact du fond de la cuve.

Un châssis en fer *qqqq* est également fixé sur la table dans un plan vertical passant par l'axe du cylindre *cd*. Au châssis est fixée par des boulons une traverse en fer *ss* qui guide la tige du piston *m*. Enfin, deux tiges *t*, *t* se vissent dans cette traverse, de part et d'autre de la tige *cd*, et

s'appuient sur le couvercle du cylindre *cd*. Ce cylindre est donc maintenu immobile entre les arrêts *t*, *t* et *o*.

La traverse supérieure du châssis *qq* porte le cylindre *ef* qui contient le piston moteur.

On peut aisément démonter la traverse *ss*, le couvercle *d* et le piston *m*, si cela est nécessaire.

3° Les tiges des pistons *m* et *p* sont reliées par une pièce à charnière *u* dont on voit le détail *fig.* 9, de telle sorte que les axes des cylindres *cd*, *ef* n'aient pas besoin d'être rigoureusement sur une même droite. La course du piston est alors égale à la distance des traverses *qq*, *ss* diminuées de la longueur de la pièce *u*.

Un levier *v*, tournant autour d'un axe fixé verticalement à la traverse *qq* permet, si cela est utile, de retenir le bord *u* quand les pistons sont en haut de leur course; un levier semblable *v'* sert à retenir le bord *u'* quand les pistons sont en bas.

La course du piston *m* est de 28 centimètres.

4° La glace D, du côté de l'observateur, est remplacée par une lunette donnant une image nette d'un objet placé au milieu du cylindre AB. Par ce moyen, on ne voit pas la glace B, ce qui est très-avantageux pour l'observation du brouillard, lorsque cette glace n'est pas très-nette ou lorsqu'elle se couvre de gouttelettes liquides, comme cela arrive le plus souvent dans la compression de la vapeur.

Marche d'une expérience.

Le bain d'huile est d'abord amené à la température voulue. On fait alors le vide dans l'appareil en faisant communiquer la tubulure Q avec la machine pneumatique U. Puis, ayant fermé les robinets Q, H, *r*, on chauffe la chaudière K qui contient le liquide. Lorsque la vapeur a acquis une certaine tension, on ouvre le robinet H, et la vapeur se répand dans le cylindre AB.

On adapte le tuyau Q à un serpentin entouré d'eau

froide, et entr'ouvrant pendant un instant le robinet Q, on opère la distillation d'une certaine quantité de liquide, afin de chasser l'air resté dans l'appareil. On ferme de nouveau le robinet H et on amène la vapeur dans la chaudière K à la température du bain d'huile, ce qu'on reconnaît à l'aide du thermomètre T. Enfin, on comprime de l'air dans le réservoir P. L'expérience se trouve préparée.

Pour faire une observation, on ouvre les robinets H et r, et on mesure la pression au manomètre; puis on ferme H. Supposons qu'on veuille opérer une compression : le piston p est au sommet, le levier v retient la tige; on tourne le robinet g, de sorte que le compartiment e communique avec l'atmosphère, puis le robinet h, de sorte que l'air comprimé se répande dans le compartiment f; enfin, on dégage la pièce u en tournant le levier v, et en même temps on applique l'œil en D.

Pour faire remonter le piston et opérer la détente, il suffit de renverser le rôle des robinets g, h.

Les premiers essais ayant donné des résultats peu certains, j'ai diminué la capacité du cylindre AB en y introduisant par le col BD des cylindres en cuivre hermétiquement fermés. L'ajustement décrit précédemment rendait cette opération très-facile. Au milieu se trouvait un cylindre de 30 centimètres de longueur, laissant complétement dégagée l'entrée de la tubulure G, et de chaque côté étaient d'autres cylindres occupant toute la longueur du cylindre AB. La capacité de cet espace jusqu'au bas du cylindre cd s'est trouvée réduite à $v = 5^{\text{lit}}, 844$. L'élévation du piston m produisait une augmentation $\Delta v = 1^{\text{lit}}, 018$. La détente était donc de $\frac{\Delta v}{v} = 0,1742$, et la compression de

$$\frac{\Delta v}{v + \Delta v} = 0,1484.$$

Avec ces proportions j'ai obtenu des résultats satisfaisants. Mais il y aurait avantage à employer un cylindre cd d'un plus grand diamètre.

V. — Résultats des expériences de la deuxième série.

1° *Vapeur d'eau.*

La détente a donné un brouillard avec des teintes variées, jusqu'à 8^{atm} environ. La compression n'en a donné aucune trace. L'eau se condensait sur les glaces par la compression, et la couche liquide ainsi déposée persistait. Elle disparaissait par la détente en même temps que le brouillard qui remplissait l'intérieur du cylindre AB.

On explique ces particularités en joignant les effets des parois aux effets thermiques dus au changement brusque du volume de la vapeur.

Considérons le cas où le volume diminue. Au premier instant la vapeur est surchauffée, ce qui signifie que sa température est supérieure à celle qui correspond à sa pression à l'état de saturation, et par conséquent à la température des parois. Mais cet effet est de très-courte durée ; la vapeur reprend bientôt la température des parois, et alors une portion se liquéfie. Cette condensation commence dans les couches qui avoisinent les parois, et le dépôt de liquide se fait sur ces parois, sans qu'il y ait précipitation de gouttelettes. Au milieu même de la vapeur, il ne peut donc se produire de brouillard. On conçoit ici l'importance de la lunette D qui permet de voir le milieu de la vapeur, et dérobe au regard la couche liquide qui se forme sur la glace, et qui sans cette précaution troublerait l'observation.

Lorsque au contraire le volume augmente, la vapeur doit se refroidir et se précipiter partiellement avant toute introduction de chaleur par les parois. Les gouttelettes liquides se forment donc au milieu de la masse, et sont visibles pendant un instant, puis les parois introduisent de la chaleur ; la température de la vapeur redevient celle des parois et la vapeur finit par être surchauffée ; le brouillard disparaît peu à peu à mesure que les parois agissent. Si les glaces

étaient sèches avant la détente, elles restent telles pendant l'opération, et la lunette D est inutile. Si les glaces étaient un peu humides avant l'expérience, par suite de l'existence d'un faible excès liquide dans le cylindre, la lunette est utile, mais non indispensable. Le brouillard se distingue aisément, à cause des nuances souvent très-vives qui l'accompagnent. Pour que tous ces effets soient nets, il faut que le déplacement du piston *m* soit très rapide, qu'il dure une fraction de seconde.

2° *Vapeur d'éther.*

En suivant exactement la même méthode, on constate que la vapeur reste transparente par la détente, tandis qu'elle se trouble par la compression. A l'aide de la lunette, on distingue dans la vapeur une légère fumée qui disparaît assez vite; mais on peut suivre ses ondulations. Jamais elle ne m'a présenté de nuances.

Ces observations confirment pleinement les résultats déjà obtenus par M. Hirn avec ces deux liquides. Elles sont faites dans des conditions assez précises pour qu'elles ne laissent, je l'espère, aucun doute.

3° *Vapeur de chloroforme.*

La tension de la vapeur du chloroforme employé était inférieure de 15 à 30 centimètres à celle qui correspondait à la température du bain d'huile d'après les tables de M. Regnault; ce résultat s'explique par le défaut de pureté du produit et par l'inégalité de la température des parois.

Les observations les plus complètes ont été faites de 82 à 150 degrés, par suite entre 2 et 9 atmosphères environ. Jusqu'à 130 degrés, on a observé un brouillard par la détente; il avait l'apparence d'une légère fumée de très-courte durée, et deux fois seulement il y a eu une légère teinte, un pinceau de lumière solaire traversant le cylindre à glaces et étant observé obliquement. Vers 130 degrés le brouillard était très-faible et on l'obtenait difficilement.

La compression produisait jusqu'à cette température une condensation de liquide sur les glaces, sans qu'on ait pu observer avec la lunette aucune trace de brouillard.

Au-dessus de 136 degrés, la compression était accompagnée d'un brouillard très-visible avec la lunette, et bien distinct du dépôt liquide condensé sur les parois, lequel persistait après l'abaissement du piston, tandis que les fumées disparaissaient très-rapidement. Plus la température à laquelle on opérait était élevée, plus les fumées constituant le brouillard étaient abondantes. Jamais, dans ces circonstances, on n'a observé de brouillard par la détente.

Ces observations vérifient complétement les prévisions de la théorie. Elles ne fixent pas avec précision la température d'inversion ; on voit seulement que cette température n'est pas éloignée de 130 degrés. Mais je ne crois pas qu'il y ait plus à demander à une méthode expérimentale, dont les difficultés d'exécution n'échapperont à personne. On verra d'ailleurs dans la suite par le calcul des quantités de vapeur précipitées que l'approximation ne peut guère être inférieure à une dizaine de degrés, à cause de la faiblesse de ces quantités.

Peut-être avec un plus grand appareil serait-il possible de la rendre plus satisfaisante ; mais cela n'est pas certain, à cause des difficultés d'exécution.

4° *Vapeur de benzine.*

La benzine que j'ai employée m'a été procurée par diverses personnes, particulièrement par M. Regnault et par M. Hugon, directeur de la Compagnie du Gaz général. Je prie ces Messieurs de recevoir mes remercîments. Cette benzine cristallisait très-bien par le refroidissement, et la tension de sa vapeur différait assez peu de celle de la vapeur pure mesurée par M. Regnault. Les observations ont été faites entre 90 et 165 degrés ; par conséquent, entre $1^{atm},3$ et

$7^{atm},5$ environ. La pression dans le cylindre à glaces était inférieure de 10 centimètres environ à la tension *maxima* relative à la température du bain d'huile, lorsque les glaces commençaient à condenser le liquide.

Au-dessous de 115 degrés, la détente était accompagnée d'un brouillard ayant l'apparence d'une fumée sans teintes. La compression produisait la condensation du liquide sur les glaces, mais sans trace de fumées au milieu de la vapeur.

Au-dessus de 130 degrés la détente était sans brouillard, et la compression produisait des fumées durant très-peu de temps, puis finalement un dépôt de liquide persistant sur les glaces. Ces fumées étaient d'autant plus prononcées que la température et la pression étaient plus élevées.

Cette série d'expériences a été terminée par un accident, qui aurait pu occasionner un incendie sans de prompts secours. Mais elle a été très-complète et renferme plus de quarante observations ne laissant subsister aucune incertitude. Le point de l'inversion est voisin de 120 degrés.

Les indications de la théorie se trouvent donc vérifiées d'une manière aussi satisfaisante que possible pour la benzine et le chloroforme. Je n'ai pas cru qu'il fût nécessaire de soumettre à de semblables épreuves d'autres liquides. Le but principal de ces recherches est atteint.

Je vais maintenant calculer d'après la théorie le point d'inversion et les proportions de vapeur condensée dans les circonstances où j'opérais.

VI. — Calcul de la température d'inversion.

Soient :

λ la chaleur nécessaire pour vaporiser à la température t 1 kilogramme de liquide pris à la température de la glace fondante, la pression restant constante et égale à la tension *maxima* de la vapeur qui est relative à t^0 : cette quantité est une fonction de t que

M. Regnault a déterminée empiriquement entre certaines limites de températures, pour un assez grand nombre de liquides;

q la chaleur nécessaire pour élever de 0° à t° 1 kilogramme de liquide sans qu'il y ait vaporisation : cette quantité est aussi connue empiriquement comme la précédente.

M. Clausius a le premier exprimé à l'aide de ces deux quantités la chaleur qu'il faut fournir à 1 kilogramme de vapeur saturée, pour qu'elle éprouve une variation de volume en restant saturée et sans éprouver de condensation [1]. Lorsque la variation est infiniment petite, on a pour cette chaleur

$$dQ = \frac{d\lambda}{dt}\,dt - \frac{\lambda - q}{273 + t}\,dt.$$

On arrive à cette formule, en partant des deux propositions fondamentales de la thermodynamique, et en suivant divers modes de démonstration.

D'après cela, supposons que, le volume augmentant, dQ soit positif : cela signifie qu'il faut ajouter de la chaleur à la vapeur pour qu'elle ne soit ni surchauffée, ni condensée partiellement pendant la détente. Si donc il n'y a ni addition ni soustraction de chaleur, cette vapeur se condensera partiellement.

Supposons au contraire que dQ soit négatif: cela signifie qu'il faut soustraire de la chaleur. Donc la vapeur se surchauffera par la détente sans addition ni soustraction de chaleur.

L'augmentation de volume correspond à une diminution de pression et à une diminution de température; par suite, dt est négatif. Si donc on diminue le volume on change le signe de dt, par suite celui de dQ, et l'effet produit est inverse. Par compression, sans addition ni soustraction de

[1] Ouvrage déjà cité.

chaleur, on surchauffe la vapeur si dQ est négatif; on la condense partiellement si dQ est positif.

En résumé, le signe de la quantité

$$\frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda - q}{273 + t} = X$$

indique de quelle manière a lieu le changement d'état :

$$\text{Détente} \ldots\ldots \begin{cases} X < 0 & \text{condensation,} \\ X > 0 & \text{surchauffement,} \end{cases}$$

$$\text{Compression} \ldots \begin{cases} X < 0 & \text{surchauffement,} \\ X > 0 & \text{condensation.} \end{cases}$$

Je vais montrer, par une construction graphique très-simple, qu'il peut exister pour chaque liquide une température critique au-dessous de laquelle $X < 0$ et au-dessus de laquelle $X > 0$. A cette température $X = 0$, et je l'appelle *température d'inversion*.

Soient (*fig.* 11) :

BB′ la ligne qui représente la fonction λ, les abscisses désignant les températures, et les ordonnées les quantités de chaleur;

DD′ celle qui représente la fonction q;

$$CO = 273 \text{ degrés,} \quad \text{et} \quad OA = t \text{ degrés.}$$

Menons au point B la tangente BF, on a

$$\frac{d\lambda}{dt} = \operatorname{tang} \widehat{BFA}.$$

Menons DE parallèle et CE perpendiculaire à OC; joignons BE, on a

$$\operatorname{tang} \widehat{BED} = \frac{DB}{DE} = \frac{\lambda - q}{273 + t}.$$

Donc

$$X = \operatorname{tang} \widehat{BFA} - \operatorname{tang} \widehat{BED}.$$

En construisant les courbes BB′ et DD′ d'après les expé-

riences de M. Regnault, on reconnaît immédiatement que pour les températures très-basses, le point E est au-dessous de BF, de sorte que $X < 0$. Mais la courbe DD′ se relève plus rapidement que la courbe BB′, de sorte que, pour un point B′ assez élevé, le point E est au-dessus de la tangente B′F′; alors $X > 0$.

En d'autres termes, à mesure que le point D s'élève, BE, d'abord inférieur à la tangente BF, finit par avoir la même direction que BF, puis passe au-dessus.

La température d'inversion est celle pour laquelle les droites BF, BE coïncident.

Pour avoir la valeur exacte de cette température il suffit de résoudre l'équation

$$\frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda - q}{273 + t} = 0. \tag{1}$$

Mais la condition formelle est que les fonctions λ et q soient connues aux températures voisines de celle d'inversion, et malheureusement cette condition n'est pas satisfaite pour un grand nombre de liquides.

Exemple de calcul.

Chloroforme :

$$\lambda = 67 + 0,1375\,t \quad (\text{de } 0^\circ \text{ à } 160^\circ),$$
$$q = at + bt^2 \quad (\text{de } -30^\circ \text{ à } +60^\circ).$$
$$\operatorname{Log} a = \bar{1},3661435. \quad \operatorname{Log} b = \bar{5},7051430.$$

La formule donnée pour q ne s'étend pas assez, et par conséquent, en l'admettant jusqu'à 160 degrés, on ne peut obtenir qu'une valeur approchée de la température d'inversion.

L'équation (1) prend la forme

$$0,000050716\,t^2 + 0,23235\,t - 29,4625 = 0,$$

d'où

$$t = 123^\circ,48. \quad (121^\circ, \text{Dupré.})$$

Il est évident que la racine admissible est celle qui est

comprise entre les températures pour lesquelles la formule est calculée.

Voici les résultats que j'ai obtenus d'une manière analogue pour les liquides dont M. Regnault a donné les chaleurs de vaporisation. Des calculs du même genre ont été faits par MM. Dupré et Combes, et on en trouve les résultats dans les ouvrages cités plus haut. M. Zeuner a aussi traité la même question ([1]) à la même époque.

Benzine :

$$\lambda = 109 + 0,24429\,t - 0,0001315\,t^2 \quad (\text{de } 0^\circ \text{ à } 210^\circ).$$

Nous n'avons pas la valeur de q; par suite on est forcé de prendre

$$q = at,$$

a étant la chaleur spécifique moyenne déterminée par M. Regnault vers 70 degrés, à savoir: 0,43602.

La formule (2) donne alors

$$-0,0001315\,t^2 + 0,43602\,t - 42,30883 = 0,$$

d'où

$$t = 100^\circ,05. \quad (118^\circ, \text{Dupré.})$$

Il est certain que notre valeur de q est trop faible. En augmentant a convenablement, on trouve la valeur $t = 118$ degrés indiquée par M. Dupré.

On voit qu'il n'y a aucune précision possible avec nos connaissances actuelles sur ce liquide.

Serait-il possible de calculer la température d'inversion sans avoir besoin de la fonction q?

Soient :

v le volume de 1 kilogramme de vapeur saturée,

ψ le volume de 1 kilogramme de liquide à la même température,

p la tension *maxima* de la vapeur.

([1]) *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*; par Gustave Zeuner. Leipsig, 1866. — *Bulletin de la Société des sciences de Zürich*, 1863.

M. Clausius a démontré [1] que

$$(v - \psi)\frac{dp}{dt} = E\frac{\lambda - q}{273 + t}, \qquad (2)$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur. La fonction p est suffisamment connue d'après les recherches de M. Regnault; mais il n'en est pas de même de $v - \psi$, de sorte qu'il est encore impossible de recourir à ce moyen. Je ferai seulement remarquer que la détermination de la densité des vapeurs conduisait à la solution cherchée aussi bien que celle de q.

Quant à ψ, sa valeur étant très-petite devant v, on se contenterait d'une densité approximative du liquide.

Les desiderata indiqués par la thermodynamique sont malheureusement très-nombreux; il est bien désirable que les recherches soient multipliées. La voie ouverte dans cette direction offre aux physiciens un vaste champ d'explorations.

Chlorure de carbone, C^2Cl^8. — En prenant les formules de M. Regnault, applicables entre les limites -30, $+60$ pour q, et 0, $+160$ pour λ, on trouve

$$-0,000081\, t^2 + 0,10406\, t - 12,07375 = 0,$$

d'où

$$t = 128^\circ,9. \quad (127^\circ, \text{Dupré.})$$

Acétone. — Avec des formules calculées entre les mêmes limites, on a

$$-0,0001195\, t^2 + 0,22469\, t - 40,473 = 0,$$

d'où

$$t = 201^\circ,8. \quad (200^\circ, \text{Dupré.})$$

On remarquera que cette température est en dehors des limites auxquelles se rapportent λ et q.

---

[1] Ouvrage déjà cité.

Alcool. — M. Regnault n'a pas calculé de formule pour λ, à cause des irrégularités des expériences. Mais en se servant des nombres contenus dans ses tableaux, on trouve qu'il doit y avoir inversion vers 135 degrés, comme l'a indiqué M. Dupré.

La valeur de q n'est connue qu'entre — 20 et + 80. En appliquant la formule aux températures supérieures, on trouve

à 130°................. 94,9858,
135°................. 99,7911,
140°................. 104,6969.

En prenant la valeur de λ, page 819 des Mémoires de M. Regnault, on a, pour $\frac{\lambda - q}{273 + t}$,

0,4491 à 130°,
0,4256 à 140°.

On calcule ensuite $\frac{d\lambda}{dt}$ à l'aide de trois valeurs consécutives λ_1, λ_2, λ_3,

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1) + (\lambda_3 - \lambda_2)}{2\,\Delta t}.$$

t	λ	$\Delta\lambda$	$\frac{d\lambda}{dt}$
120°	272,5		
		3,5	
130	276,0		0,40
		4,5	
140	280,5		0,46
		4,8	
150	285,3		

Il résulte de là que la fonction X a pour valeur

— 0,0491 à 130°,
+ 0,0344 à 140°.

Elle est donc nulle vers 135 degrés.

Éther ordinaire. — Les limites entre lesquelles λ et q sont connues sont 0 et 120 degrés d'une part, — 30 degrés + 35 degrés de l'autre.

On a pour l'équation (1)

$$-0,00025913\,t^2 + 0,22597\,t + 28,85 = 0.$$

d'où

$$t = -113^\circ. \quad (-116^\circ \text{ Dupré.})$$

Sulfure de carbone :

Limites de λ, 0° à 140°.
Limites de q, $-30^\circ + 45^\circ$.

$$-0,000331\,t^2 + 0,0101\,t - 50,1393 = 0.$$

On trouve :

t imaginaire ;

la fonction $X < 0$ pour toutes les valeurs de t.

Mais comme la formule n'est pas générale, il ne faut pas conclure de là qu'il n'y a pas inversion à une température suffisamment élevée.

Eau :

$$0,0000003\,t^3 + 0,00002\,t^2 + t - 523,235 = 0,$$

d'où

$$t = 506 \text{ degrés environ.} \quad (520, \text{ Dupré.})$$

Résultat obtenu antérieurement par M. Rankine, puis par M. Dupré.

Telles sont les seules substances pour lesquelles il soit possible d'obtenir des résultats d'une approximation satisfaisante.

VII. — Calcul de la quantité de vapeur condensée.

Le problème à résoudre est le suivant :

Un poids M d'un mélange de liquide et de vapeur à t_0, contenant un poids m_0 de vapeur, passe du volume V_0 au volume V_1, sans addition ni soustraction de chaleur ; calculer la température finale t_1 et le poids m_1 de la vapeur, en supposant qu'il y ait toujours saturation.

Soient v le volume spécifique de la vapeur à la température t, v' celui du liquide à la même température, on a

$$V_0 = m_0 v_0 + (M - m_0) v'_0,$$

d'où

$$m_0 = \frac{V_0 - M v'_0}{v_0 - v'_0}.$$

On a ensuite, d'après la formule (2),

$$v_1 - v'_1 = \frac{\lambda_1 - q_1}{a + t_1} : A\left(\frac{dp}{dt}\right)_1,$$

où $a = 273$ et A est l'équivalent calorifique d'une unité de travail. Cette relation convient à l'état final cherché. On a aussi

$$v_1 - v'_1 = \frac{V_1 - M v'_1}{m_1}.$$

A cause de la petitesse de v' devant v, on pourra prendre

$$v'_0 = {}'_1 = \psi,$$

de sorte que

$$\text{(3)} \qquad V_1 - M\psi = m_1 \frac{\lambda_1 - q_1}{a + t_1} : A\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \varphi(m_1, t_1).$$

D'autre part, on a, d'après M. Clausius [1],

$$\text{(4)} \; m_0 \frac{\lambda_0 - q_0}{a + t_0} = m_1 \frac{\lambda_1 - q_1}{a + t_1} + M \int_{t_0}^{t_1} \frac{dq}{dt} \cdot \frac{dt}{a + t} = \chi(m_1, t_1).$$

Ces deux équations déterminent m_1 et t_1.

Quant à la pression, elle est connue dès qu'on a t_1, puisqu'il y a saturation.

Le problème est donc résolu mathématiquement.

Nous n'avons plus qu'à faire une application numérique des formules (3) et (4).

On trouve un exemple de ce genre de calcul dans le Mémoire de M. Clausius; il est relatif à la vapeur d'eau. Les ouvrages de MM. Zeuner, Hirn, Combes et autres auteurs contiennent d'autres exemples. Je me bornerai à étudier le chloroforme, qui n'a pas encore été traité, je crois, et qui est intéressant par les rapprochements entre

---

(1) Ouvrage déjà cité.

la théorie et l'observation auxquels mes expériences peuvent donner lieu.

Chloroforme. — Nous avons

$$\lambda = b + ct \begin{cases} b = 67, \\ c = 0,1375, \end{cases}$$

$$q = \beta t + \gamma t^2 \begin{cases} \beta = 0,23235, \\ \gamma = 0,000050716, \end{cases}$$

$$\frac{dq}{dt} = \beta + 2\gamma t,$$

$$\int_{t^0}^{t_1} \frac{dq}{dt} \cdot \frac{dt}{a+t} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\beta\, dt}{a+t} + \int_{t_0}^{t_1} \frac{2\gamma t\, dt}{a+t}$$

$$= 2\gamma(t_1 - t_0) + \frac{\beta - 2\gamma a}{\log e} \log \frac{a+t_1}{a+t_0}.$$

Éliminant m_1 entre les équations (3) et (4), on a

$$(5) \quad \begin{cases} V_1 - M\psi = \dfrac{1}{A\left(\dfrac{dp}{dt}\right)_1} \left[m_0 \dfrac{\lambda_0 - q_0}{a + t_0} - 2M\gamma(t_1 - t_0) \right. \\ \qquad\qquad \left. - M \dfrac{\beta - 2\gamma a}{\log e} \log \dfrac{a+t_1}{a+t_0} \right]. \end{cases}$$

Cette équation sert à calculer t_1 par tâtonnements.

Pour avoir m_1 on remarquera que

$$(6) \qquad V_1 - M\psi = m_1(v_1 - \psi),$$

v_1 étant connu, dès qu'on a t_1.

Nous ne traiterons que le cas où $M = m_0 = 1$ kilogramme. Par suite, lorsque $m_1 < 1$, il y aura condensation partielle, et le poids de la vapeur condensée sera $1 - m_1$.

Tous ces calculs supposent connus λ, q et v en fonction de la température. Or nous avons les formules empiriques de M. Regnault pour les deux premières quantités, et la troisième se déduit de la formule de M. Clausius (2)

$$v - \psi = \frac{\lambda - q}{a + t} : A \frac{dp}{dt},$$

p étant la tension maxima de la vapeur, connue d'après M. Regnault.

Pour faciliter les calculs, on dispose le tableau comme il suit :

t	$\frac{dp}{dt}$	$\frac{\lambda - q}{a + t}$	$v - \psi$
	mm		mc
100	62,245	0,152836	0,076746
110	74,776	0,146091	0,061065
120	88,554	0,139663	0,049296
130	103,515	0,133529	0,040319
140	119,573	0,127668	0,033372
150	136,644	0,122060	0,027920

Les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ ont été calculées approximativement sur les valeurs de p données de 5 degrés en 5 degrés par M. Regnault en suivant la marche donnée pour l'alcool, dans le § VI. On a pris les températures en degrés du thermomètre à air, les pressions en millimètres, les quantités de chaleur en calories ; l'unité de poids est le kilogramme, et celle de volume le mètre cube.

Exemple de calcul :

$t_0 = 120$ degrés.

Le volume spécifique du chloroforme liquide est approximativement vers ces températures $0^{mc},000714 = \psi$. On en conclut à l'aide de la table précédente

$$V_0 = 0^{mc},050009.$$

Prenons pour volume final, après la détente, un volume V_1, dans le rapport employé dans mon appareil,

$$\frac{V_1}{V_0} = 1,1742.$$

Nous aurons

$$V_1 = 0,058597.$$

Portons la valeur $t_1 = 112$ degrés dans le second membre de l'équation (5), et résolvons-la par rapport à V_1, nous trouvons 0,059087, nombre trop fort. Essayons

$$t_1 = 113 \text{ degrés},$$

nous trouvons pour V_1 la valeur 0,057839, nombre trop faible. Donc t_1 est compris entre 112 et 113 degrés.

Soit δt_1 la fraction de degré, on a approximativement

$$\delta t_1 = \frac{-0,058597 + 0,059087}{-0,057839 + 0,059087} = 0,39,$$

donc

$$t_1 = 112^\circ,39.$$

L'équation (2) donne alors

$$\rho_1 - \psi = 0,057917,$$

et l'équation (6) donne

$$m_1 = 0^{\text{kil}},9994.$$

Le poids de vapeur condensée est donc

$$1 - m_1 = 0^{\text{kil}},0006.$$

Si, après la détente, la vapeur prenant de la chaleur aux parois revient à la température initiale t_0, le liquide condensé se vaporise, et la vapeur est surchauffée. Si au lieu d'opérer la détente, on agit par compression, le calcul est analogue. On supposera 1 kilogramme de vapeur sèche passant du volume

$$V_0 = 0^{\text{mc}},050009$$

au volume plus petit V_1, dans le rapport de notre appareil

$$\frac{V_1}{V_0} = 0,851647.$$

Le calcul montre alors que $t_1 > t_0$ et que $m_1 > 1$. On reconnaît à ces signes le surchauffement par compression. Aux températures supérieures à 123 degrés, on voit l'effet changer de sens. C'est par compression que $m_1 < 1$. On

obtient dans ce cas $1 - m_1$ pour le poids de vapeur précipitée. Si après la compression, la vapeur cédant de la chaleur aux parois revient à la température initiale t_0, une nouvelle quantité se condense sur les parois, comme nous l'avons vu dans nos expériences; il est très-aisé de la calculer.

Désignons par m_2 le poids de vapeur qui reste; la température et la pression sont les mêmes qu'avant la compression, de sorte que

$$\frac{m_2}{1} = \frac{V_1}{V_0} = 0,851647,$$

$$1 - m_2 = 0,148.$$

La proportion de vapeur ainsi condensée est la même à toute température. Je rappelle que cette vapeur ne forme pas de brouillard, parce qu'elle se dépose graduellement sur les parois.

Il est intéressant de calculer la quantité absolue de vapeur μ condensée dans nos expériences, afin d'apprécier le degré de sensibilité du procédé expérimental. Ce calcul est aisé, quand on a d'après ce qui précède le rapport R du poids de vapeur précipité au poids de la vapeur initiale. Il suffit de multiplier ce rapport par ce dernier poids ϖ.

Connaissant le volume V de l'appareil et le volume v d'un kilogramme de vapeur saturée, déduit de la formule (2), on a

$$\varpi = \frac{V}{v}.$$

Par suite

$$\mu = R\varpi;$$

c'est ainsi que j'ai calculé le tableau suivant :

TEMPÉRATURE initiale.	VOLUME initial.	VOLUME final.	POIDS initial de vapeur.	TEMPÉRATURE finale.	R	POIDS de vapeur condensée μ	Δt
o	lit	lit	gr	o		gr	o
100	5,844	6,862	75,445	93,19	0,0023	0,174	−6,81
110	Id.	Id.	94,594	102,69	0,0013	0,123	−7,31
120	Id.	Id.	116,856	112,39	0,0006	0,070	−7,61
130	6,862	5,844	167,231	138,55	0,0031	0,518	+8,55
140	Id.	Id.	201,314	149,01	0,0032	0,644	+9,01
150	Id.	Id.	239,645	159,57	0,0034	0,815	+9,57

On reconnaît à l'inspection de ce tableau que la température d'inversion est entre 120 et 130 degrés, comme on l'a déjà vu précédemment. Les formules qui ont servi au calcul représentent très-bien la marche des expériences, à mesure que la température initiale s'élève jusqu'à 123 degrés, la détente est suivie d'un refroidissement et d'une précipitation de vapeur; au-dessus de 123 degrés la compression produit une élévation de température et une précipitation de vapeur. Les poids de vapeur précipitée sont, comme on le voit, notables, et plus grands par compression que par détente.

CONCLUSION.

Les exemples que je viens de donner suffisent, je pense, pour montrer que le problème qui fait l'objet de ce Mémoire est complétement résolu, soit par l'expérience, soit par la théorie. La solution numérique que j'ai donnée repose sur les formules (2) et (4) de M. Clausius, qui sont démontrées dans la plupart des ouvrages de thermodynamique. Mais le problème n'avait pas été posé sous la forme dont j'avais besoin. Ainsi M. Clausius, et, après lui, MM. Zeuner et Combes ont appliqué ces formules à la vapeur d'eau, pour établir la théorie de la machine à

vapeur, en supposant donnée la température finale t_1 de la vapeur après la détente; alors le poids de vapeur précipitée m_1 se tire immédiatement de la formule (4). M. Hirn a, en outre, fait le même genre de calcul pour la vapeur d'éther, lorsqu'elle est comprimée, et pour celle de sulfure de carbone lorsqu'elle est dilatée. J'espère que les détails de calcul que je viens de donner pour le chloroforme ne seront pas sans utilité, et qu'ils feront de nouveau ressortir l'importance de deux équations remarquables de la thermodynamique.

Je n'ai pas cru qu'il fût utile de faire les mêmes calculs pour la benzine, bien qu'elle ait été mise en expérience, à cause de l'incertitude de la valeur de q. Les résultats qu'on eût obtenus n'eussent rien ajouté d'intéressant pour la question considérée dans sa généralité.

INSTRUCTION SUR LES PARATONNERRES DU LOUVRE ET DES TUILERIES [1];

(Commissaires : MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Fizeau, Ed. Becquerel, le Maréchal Vaillant, Pouillet rapporteur.)

M. le Maréchal, Ministre de la Maison de l'Empereur et des Beaux-Arts, a adressé à notre Président, le 2 mars 1868, des Plans et Rapports sur les paratonnerres du Louvre et des Tuileries, en le priant de consulter l'Académie sur cet état de choses.

La Commission des paratonnerres, dont M. le Maréchal fait lui-même partie, s'est empressée de réunir tous les documents et tous les faits spéciaux dont la connaissance

---

(1) Cette Instruction avait été lue par M. Pouillet devant la Commission, le jeudi 30 avril 1868, et adoptée par elle; elle a été lue à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 20 juillet, par M. Edm. Becquerel, après le décès de M. Pouillet.

était nécessaire pour entrer dans l'examen approfondi de la grande question qui lui est proposée. L'Académie, déjà consultée en 1855 à l'occasion des nouvelles constructions du Louvre, avait donné son avis sur ce point particulier [1]; mais, d'après la Lettre de M. le Maréchal et d'après les explications qu'il a données à ses confrères de la Commission, l'Académie est consultée aujourd'hui sur le vaste ensemble des édifices qui s'étendent depuis la colonnade du Louvre jusqu'aux Tuileries et qui circonscrivent ainsi une étendue de 18 hectares. La longueur de ces constructions monumentales, tant anciennes que nouvelles, est presque de 3 kilomètres.

Les principes approuvés par l'Académie, soit dans son Instruction de 1866, soit dans celle de 1867 qui se rapporte aux magasins à poudre, doivent assurément servir de guide dans ces circonstances extraordinaires, comme dans les cas les plus ordinaires; la Commission n'avait donc qu'une seule question à résoudre, celle de savoir quels sont les moyens les plus simples et les plus sûrs d'appliquer ces principes dans le cas exceptionnel dont il s'agit.

Après en avoir délibéré dans plusieurs séances, la Commission s'est arrêtée à un système d'ensemble qu'elle vient soumettre à l'approbation de l'Académie; nous essayerons d'abord d'en donner une idée générale, ensuite nous entrerons dans les détails d'exécution.

§ I. — *Dispositions générales.*

1. Ces dispositions générales se rapportent aux trois points suivants :

Premièrement. On commencera par établir, avec du fer carré de 2 centimètres de côté, un conducteur qui rè-

---

(1) *Voir* le tome XL des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 405, et l'*Instruction sur les Paratonnerres* publiée en 1855, in-18, p. 119. — Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 432, 455, 466; 4e série, t. X, p. 292.

gnera sans interruption sur les faîtages de tous les édifices qu'il s'agit de protéger ; quand un ou plusieurs pavillons se présentent sur le cours d'un même faîtage, le conducteur s'élève pour regagner le sommet du pavillon et descend ensuite de l'autre côté pour reprendre sa route.

Nous appellerons *circuit des faîtes* ce grand conducteur dont la forme et les courbures variées sont en quelque sorte modelées sur les faîtages ; il les parcourt tous sans exception, et se trouvera ainsi avoir plusieurs branches, particulièrement dans les constructions nouvelles où s'élèvent plusieurs faîtages perpendiculaires et parallèles aux grands faîtages du quai et de la rue de Rivoli.

Ce circuit aura encore plusieurs rameaux beaucoup plus courts, parce qu'il devra être mis en bonne communication avec tous les chéneaux, tous les plombs et toutes les grandes surfaces métalliques qui se trouvent sur les couvertures.

Secondement. — Le circuit des faîtages sera mis en communication avec la nappe d'eau des puits qui ne tarissent jamais ; à cet effet, on choisira les points convenables pour creuser dix ou douze puits qui recevront chacun un conducteur descendant soudé au circuit. Les conducteurs descendants arrivent à l'eau des puits sans détours inutiles.

On voit que, par ces dispositions, toutes les masses métalliques de la couverture communiquent à la nappe d'eau souterraine.

Troisièmement. Chaque tige de paratonnerre sera mise en parfaite communication avec le circuit des faîtes ; nous rappellerons plus loin, dans les détails de construction, comment ces communications doivent être établies.

Tel est en résumé le système proposé par la Commission.

Pour le faire mieux comprendre et surtout pour qu'il puisse être mis en pratique avec tous les soins qu'il exige, nous allons donner dans les paragraphes suivants les explications relatives aux divers modes d'exécution.

§ II. — *Établissement du circuit des faîtes.*

2. Le circuit des faîtes est composé de barres de fer carré de 2 centimètres de côté ayant 4 ou 5 mètres de longueur;

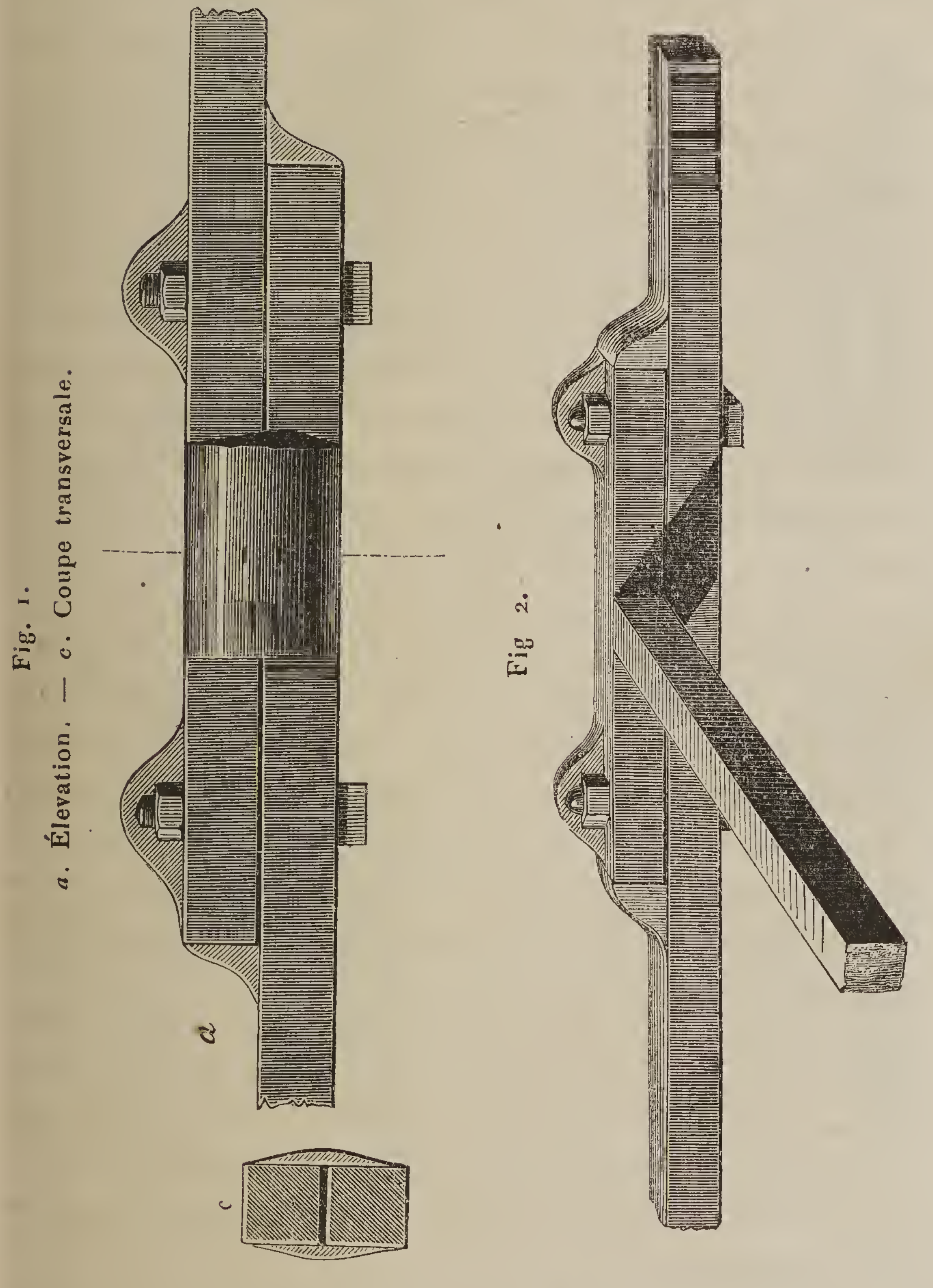


Fig. 1. *a*. Élevation. — *c*. Coupe transversale.

Fig 2.

ces barres doivent être jointes l'une à l'autre, par superposition des extrémités, avec deux boulons et une soudure à l'étain, comme le fait voir la *fig.* 1.

Lorsqu'il y aura lieu d'établir, sur la ligne principale du circuit, un embranchement perpendiculaire, la jonction se fera d'après la *fig.* 2.

La nouvelle branche se termine en forme de T, dont la traverse se superpose à la ligne principale, où elle est boulonnée et soudée à la manière ordinaire, tandis que la tige du T se prolonge pour constituer l'embranchement.

Dans certains cas le circuit des faîtes pourra reposer immédiatement sur le faîtage; cependant, comme il importe que ses joints et soudures ne soient en rien compromis, soit par la réparation des couvertures, soit par d'autres causes, il est probable qu'en général il faudra le soutenir à une certaine hauteur par des supports convenablement espacés. Ces supports pourront varier suivant la forme et la disposition des faîtages eux-mêmes : quelquefois il faudra recourir aux supports fixes, alors ils devront être à fourchette, afin d'empêcher des déplacements latéraux d'une trop grande amplitude, en même temps qu'ils permettront le jeu de la dilatation. D'autres fois on pourra se borner à de simples coussinets de fonte, du poids de 5 ou 6 kilogrammes, simplement posés sur le faîtage et portant à leur face supérieure une gorge destinée à recevoir la barre.

3. *Compensateur de dilatation.* — La dilatation du fer est presque de 1 millimètre par mètre pour une variation de température de 80 degrés centigrades; or, dans nos climats, les barres du circuit pourront sans doute, pendant l'été, s'élever à 60 degrés au-dessus de zéro, et pendant l'hiver descendre à 20 degrés au-dessous de zéro, ce qui fait une variation de température de 80 degrés; ainsi chaque 100 mètres de longueur du circuit peut s'allonger de 1 décimètre en passant de l'extrême froid à l'extrême chaud, et réciproquement.

Il en résulte que, dans le cas où le circuit des faîtes aurait une très-grande longueur en ligne droite, il pourrait être nécessaire d'introduire dans les grandes longueurs un

compensateur de dilatation afin d'éviter des tractions et des poussées très-fortes qui compromettraient l'ajustement de l'appareil lui-même.

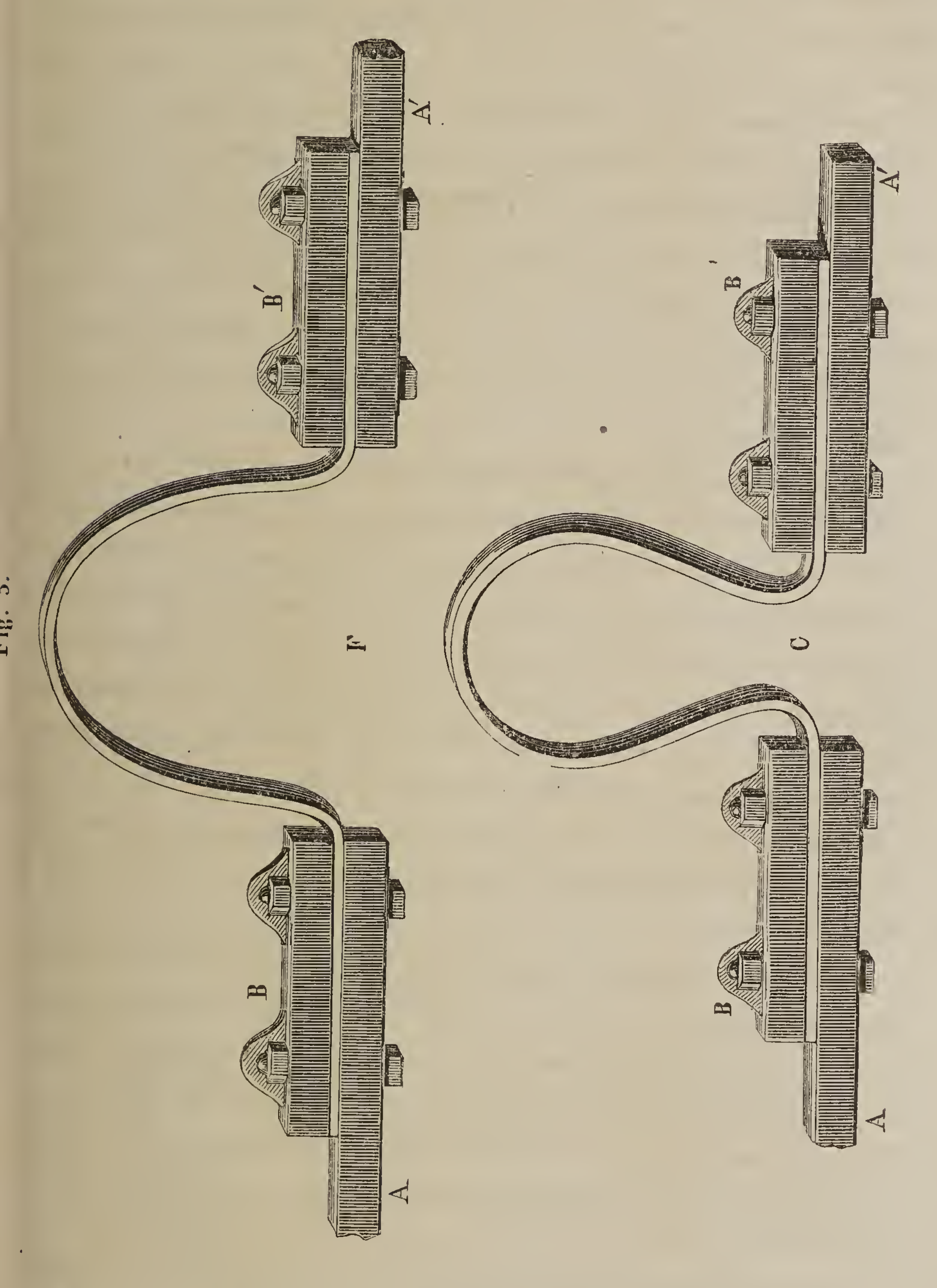


Fig. 3.

Dans ces circonstances probablement rares, et dont l'architecte est le meilleur juge, nous proposons l'emploi du compensateur qui est représenté dans la *fig.* 3.

Il se compose d'une bande de cuivre rouge de 2 centimètres de largeur, 5 millimètres d'épaisseur et 70 centimètres de longueur, dont les extrémités reçoivent à la soudure forte les bouts de fer B et B′ du calibre ordinaire et de 15 centimètres de longueur; alors la bande de cuivre est pliée comme l'indique la figure et n'oppose qu'une résistance peu considérable à une flexion un peu plus grande ou un peu plus petite. On comprend, par exemble, que les fers B et B′ étant maintenus sur une même ligne horizontale, si une force les oblige à se rapprocher ou à s'éloigner davantage, le sommet de la courbe formée par la bande de cuivre montera un peu plus haut ou descendra un peu plus bas.

Supposons maintenant que, pour le jeu des dilatations, l'on ait conservé une lacune d'environ 15 centimètres entre deux barres A et A′ du circuit, la température étant par exemple de 20 degrés centigrades au moment de la pose; supposons qu'en même temps, pour combler cette lacune et pour rendre au circuit sa continuité métallique, on ait boulonné et soudé les fers B et B′ du compensateur en les alignant sur les extrémités A et A′ du circuit comme le représente la *fig.* 3; alors c'est en ce point que viendront se concentrer tous les effets de la chaleur et du froid.

A mesure que la température s'élève et marche de plus en plus vers son maximum de 60 degrés au-dessus de zéro, la dilatation rapproche les extrémités des barres A et A′, de telle sorte qu'au maximum de chaleur la lacune est réduite par exemple à 10 centimètres, comme on le voit en C (*fig.* 3), et le compensateur atteint son maximum de fermeture.

Au contraire, le refroidissement au-dessous de + 20 degrés écarte de plus en plus les extrémités des barres A et A′, la lacune augmente de telle sorte qu'au maximum de froid elle arrive par exemple à 20 centimètres, comme on

le voit en F (*fig.* 3), et le compensateur atteint son maximum d'ouverture.

S'il arrivait que le compensateur dût être exposé à des chocs accidentels, on trouverait aisément les moyens de le protéger.

4. *Chéneaux et surfaces métalliques de la couverture.* — Pour les édifices qui nous occupent, les plombs des chéneaux sont ajustés avec tant de soin, qu'il est permis de les admettre comme ne faisant qu'un tout continu; dans ce cas, il suffira d'établir de loin en loin quelques bonnes communications entre les chéneaux et le circuit des faîtes.

Ces communications pourront se faire, soit avec des lames de forte tôle, soit avec des fers plats ou autres dont la section soit au moins de 1 centimètre carré; mais sous la condition, toujours nécessaire, que les deux soudures des extrémités, celle qui se fait sur le plomb du chéneau et celle qui se fait sur la barre du circuit, aient chacune 20 à 25 centimètres carrés d'étendue superficielle.

Quant aux autres grandes surfaces métalliques de la couverture, il faudra autant que possible en rendre les parties solidaires entre elles, en les reliant au besoin avec des bandes de tôle soudées d'une pièce à l'autre; ces précautions prises, on les fera communiquer métalliquement aux barres du circuit, ou, si on le trouve plus commode, on les fera communiquer aux chéneaux, puisque ceux-ci sont directement reliés au circuit.

§ III. — *Communication du circuit des faîtes avec le sol.*

5. D'après ce que nous venons de dire du circuit des faîtes, de son établissement et surtout de sa continuité métallique, on comprend qu'il ne constitue pas encore un paratonnerre.

Qu'est-ce qui lui manque pour cela? très-peu de chose: il ne lui manque qu'une parfaite communication avec le sol.

En effet, admettons que cette communication soit établie, admettons qu'en prenant un point quelconque du circuit on y soude un conducteur qui descende jusqu'au pied de l'édifice, qui se recourbe horizontalement pour gagner l'ouverture d'un puits et qui se recourbe encore pour se diriger vers le fond, plonger dans la nappe d'eau et communiquer largement avec elle; à l'instant le vaste réseau du circuit est transformé en paratonnerre; et, ce qui est bien digne de remarque, il devient un paratonnerre universel protégeant avec la même efficacité tous les édifices dont il parcourt les faîtages.

Hâtons-nous d'ajouter que cette déduction est plus théorique que pratique, en ce sens qu'elle est subordonnée à certaines conditions qui pourraient n'être pas remplies. Par exemple, le circuit ne protége aucun des objets plus élevés que lui; la foudre venant à éclater, elle frapperait sans doute ces objets, tels que cheminées, ornements, etc., qui lui serviraient en quelque sorte d'intermédiaire pour arriver au circuit, mais qui n'en seraient pas moins brisés en passant. D'un autre côté, le moindre défaut dans le conducteur descendant compromettrait à la fois tous les édifices.

La prudence commande donc d'armer le circuit d'un nombre suffisant de tiges plus ou moins hautes pour prévenir les dégâts dont nous venons de parler; ce sera l'objet du § IV.

La prudence commande encore de ne pas se borner à un seul puits et à un seul conducteur descendant; c'est cette dernière question que nous allons examiner.

6. D'après l'étendue des faîtages et la disposition des édifices, nous estimons que le nombre des puits devra s'élever à dix ou douze, convenablement espacés sur le périmètre total; il en résulte que le nombre des conducteurs descendants sera pareillement de dix ou douze, car chaque puits ne doit recevoir qu'un conducteur descendant.

Ces puits, exclusivement réservés au service des paratonnerres, seront dans les cours et près des façades ; la position de chacun d'eux sera déterminée par l'architecte de telle sorte que le conducteur descendant qui doit lui appartenir puisse y arriver avec un parcours horizontal de quelques mètres de longueur.

Voici donc l'allure du conducteur descendant : à son point de départ il est boulonné et soudé sur le circuit des faîtes à la manière d'un embranchement perpendiculaire (*fig.* 2, p. 413); ensuite la tige du T est courbée suivant les convenances du lieu pour arriver à la façade ou à l'angle de l'édifice, d'où elle descend verticalement jusqu'à environ 20 centimètres au-dessous du pavé; dans cette course il faut soutenir son poids et la maintenir à une certaine distance des murs : l'architecte avisera suivant les circonstances.

Ce conducteur descendant, arrivé à la limite de sa course verticale, est replié parallèlement au pavé et dirigé vers l'axe du puits, où il arrive par un conduit préparé à cette fin, en restant ainsi à 20 ou 25 centimètres au-dessous du sol. Ce conduit est ensuite fermé avec des dalles de fonte ou de granit, dont la face supérieure affleure le pavé et qu'il suffit de lever quand on veut reconnaître l'état de cette partie du conducteur.

La *fig.* 4 (p. 420) représente une section transversale du conduit où est logé le conducteur pour venir du pied de l'édifice à l'axe du puits.

C'est là qu'il reçoit une dernière pièce formant son complément indispensable; la longueur de cette pièce dépend de la profondeur du puits, nous en représentons les deux extrémités (*fig.* 5 et 6).

La *fig.* 5, p. 421, est une élévation de l'extrémité supérieure et de son ajustement sur l'extrémité du conducteur horizontal.

La *fig.* 6, p. 422, est une élévation de son extrémité in-

férieure; elle ne fait voir que deux des quatre racines qui doivent, avec la tige principale, être immergées dans l'eau sur une longueur de 80 centimètres au moins; les deux autres

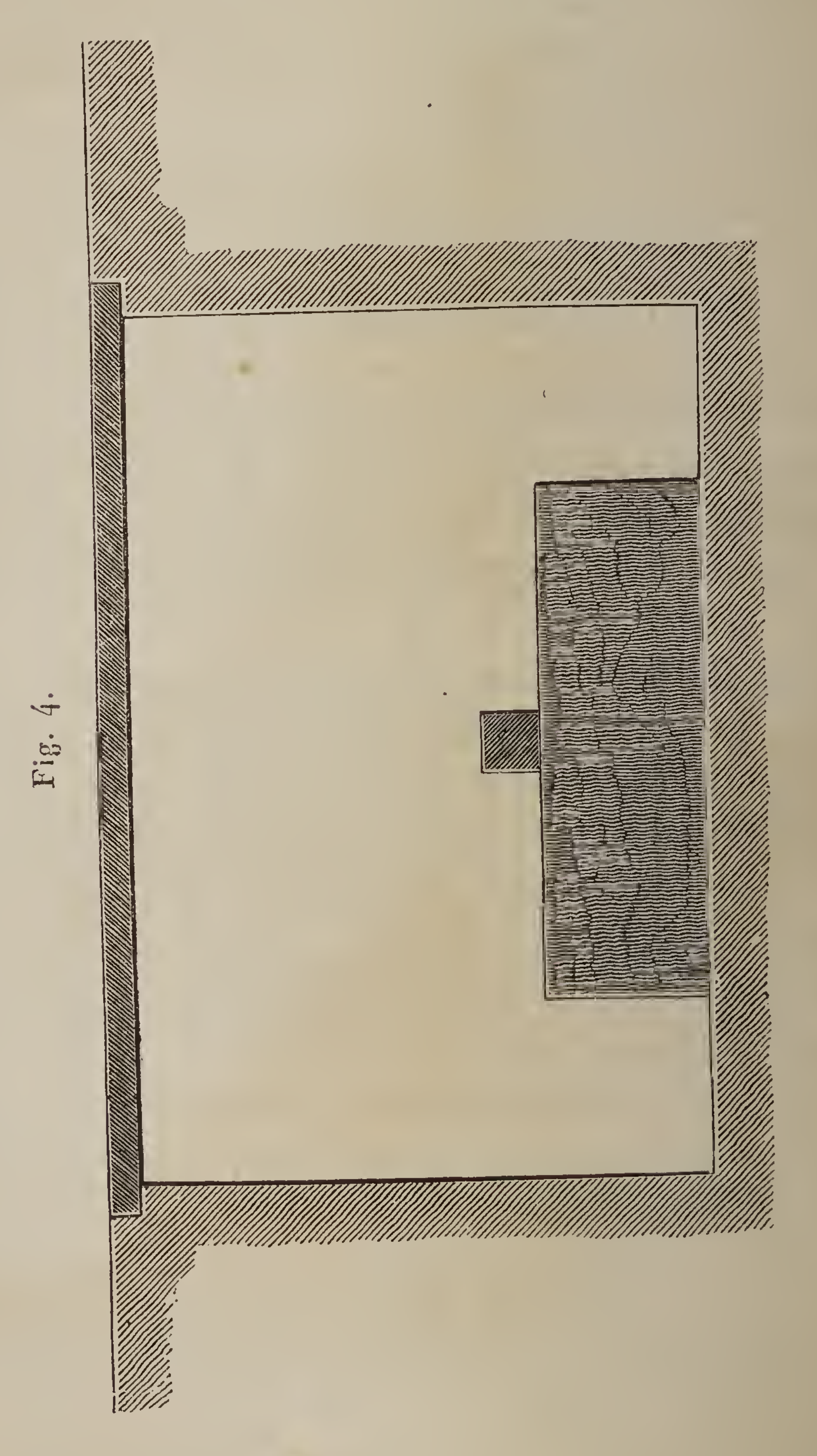
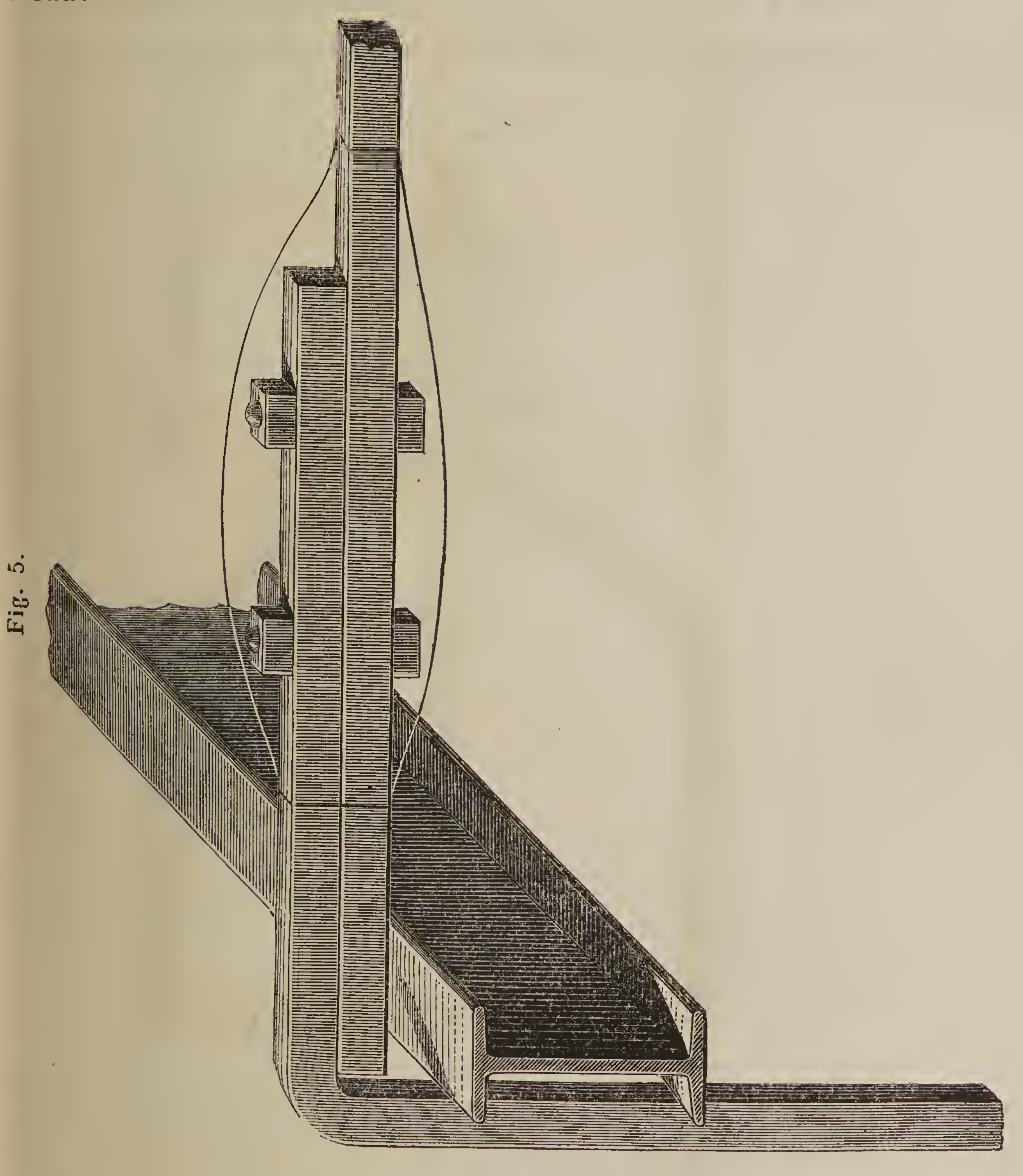


Fig. 4.

racines sont pareilles; elles sont boulonnées et soudées sur les faces antérieures et postérieures de la tige. Tout cet assemblage est noyé dans un nœud de soudure qui n'est pas indiqué sur la figure.

La *fig.* 7, p. 423, est une vue d'ensemble du puits recouvert de ses dalles et comprenant la partie supérieure du conducteur, ainsi que la partie inférieure qui plonge dans l'eau.


Fig. 5.

Nous terminons cet article par une remarque importante, dont l'architecte devra tenir compte quand il y aura quelques grandes réparations à faire dans les édifices.

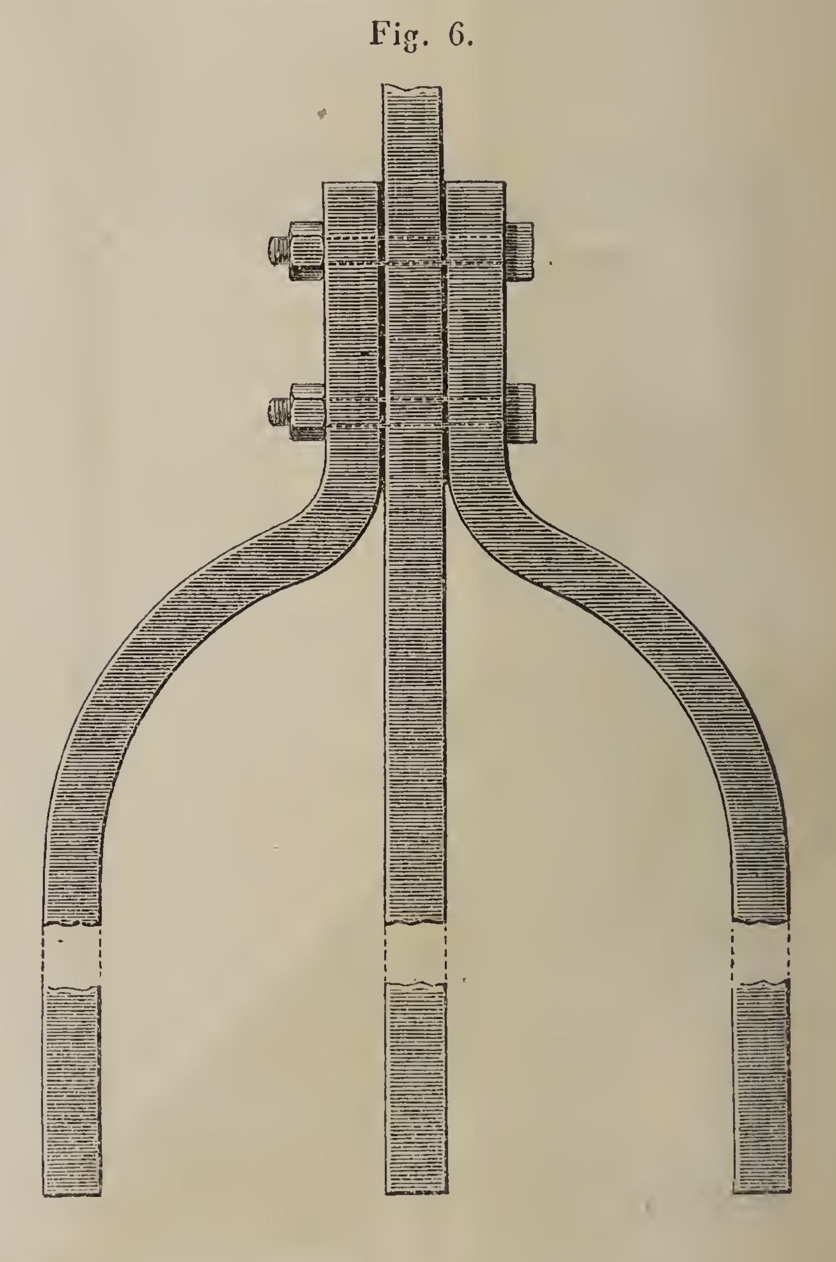
Deux exemples serviront à expliquer notre pensée.

Premier exemple. — On enlève une des barres qui com-

posent le circuit des faîtes; on y produit ainsi une lacune d'environ 5 mètres. L'édifice est-il par là exposé à quelque danger?

Non, l'édifice n'est exposé à aucun danger : cet intervalle est insignifiant par rapport à la distance des nuages orageux.

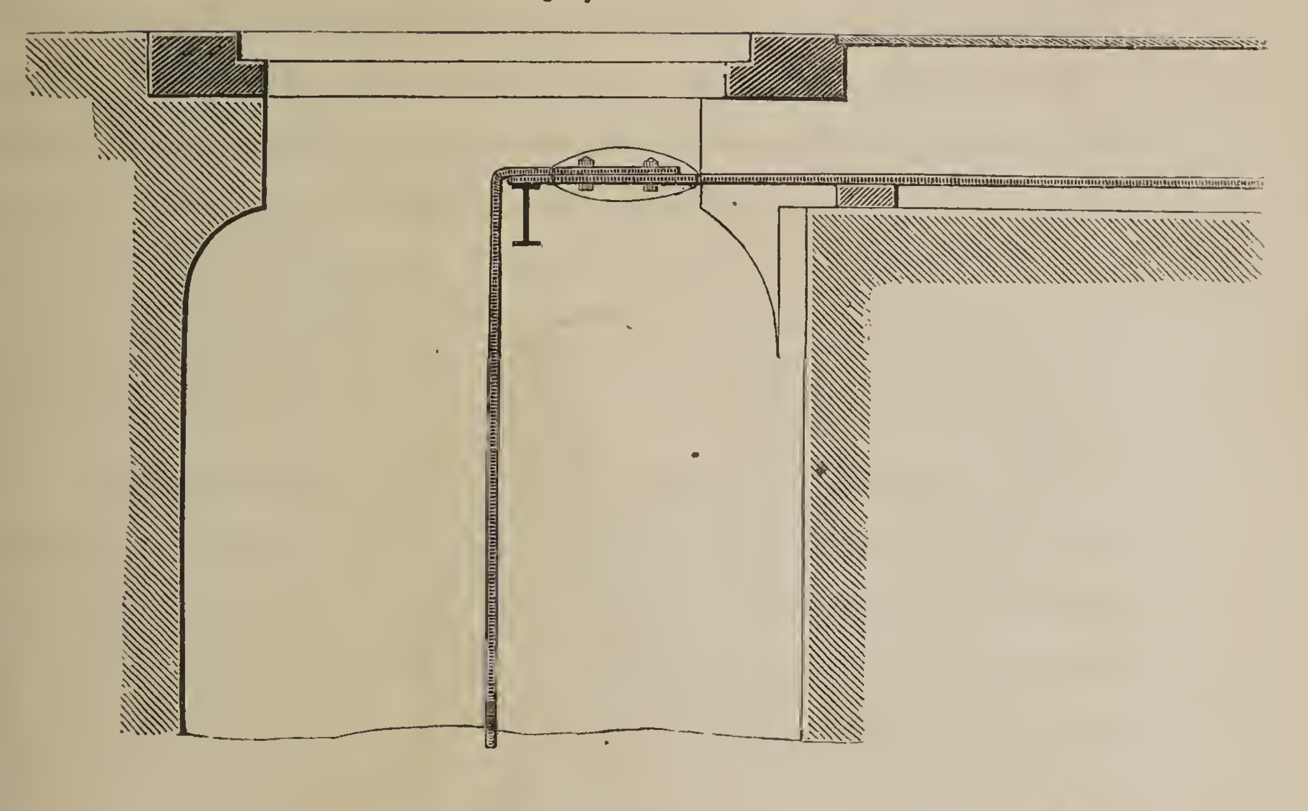
Fig. 6.

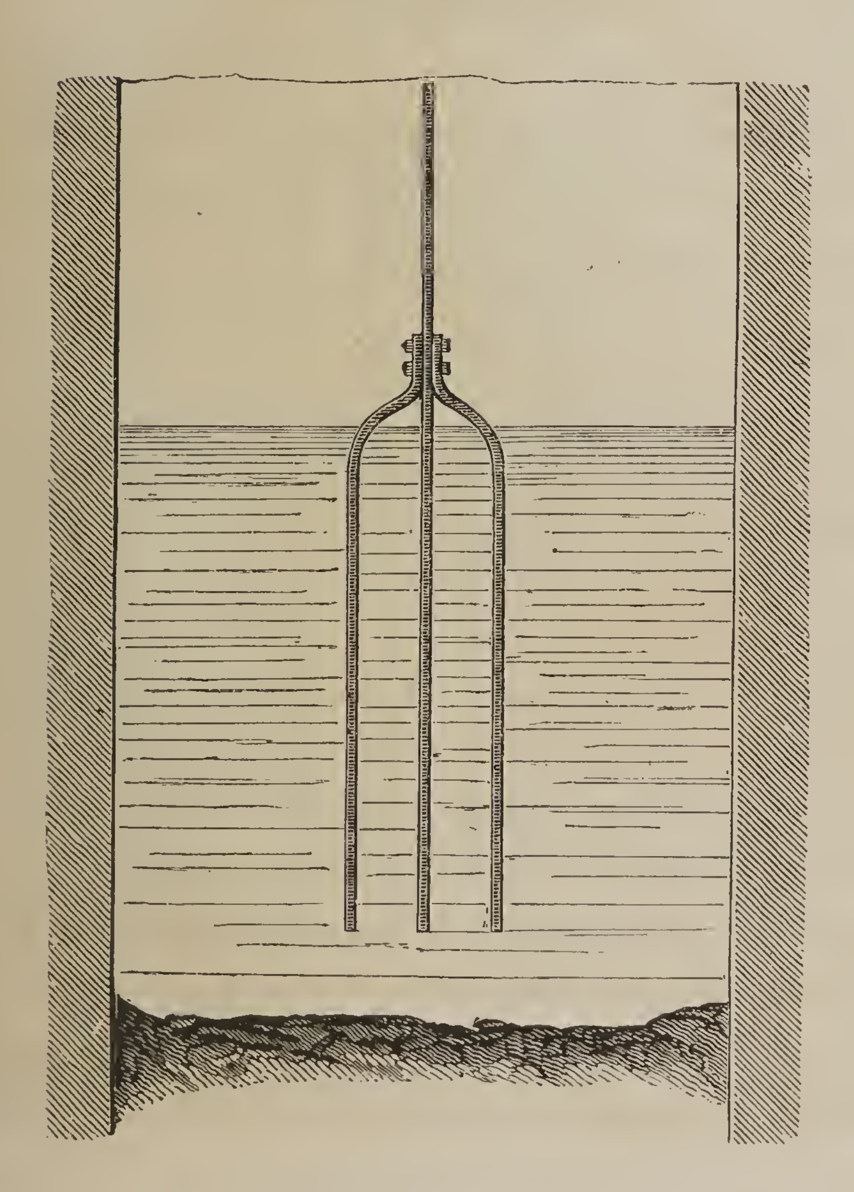


Si le tonnerre doit tomber, il ne tombera jamais dans cette petite brèche de 5 mètres, pour se propager ensuite dans les appartements inférieurs, en y produisant ses dégâts ordinaires; il tombera nécessairement sur les parties voisines du circuit, qui le conduiront paisiblement dans la nappe d'eau souterraine.

Mais ce qui est vrai pour une lacune de 5 mètres cesserait d'être vrai pour une grande lacune de 30 ou 40 mètres;

Fig. 7.





alors la partie correspondante de l'édifice ne serait plus protégée contre les atteintes de la foudre.

Deuxième exemple. — Considérons maintenant deux conducteurs descendants successifs X et Y, séparés l'un de l'autre par un intervalle de 200 mètres : à la droite de X, on fait une lacune de 5 mètres; à la gauche de Y, on fait une lacune pareille de 5 mètres. Par ces deux lacunes, qui existent simultanément, l'édifice est-il exposé à quelque danger?

Oui, l'édifice est exposé à un danger considérable : en effet, les 190 mètres du circuit des faîtes qui restent compris entre les deux petites lacunes de 5 mètres, n'ayant plus de communication avec le sol, n'ont plus aucune efficacité contre la foudre; l'édifice est donc sans protection dans toute la longueur qui sépare les deux conducteurs descendants X et Y.

Ces courtes explications suffisent pour guider l'architecte dans l'ordre de ses travaux; il pourra même en tenir compte pour choisir les points les plus favorables à l'établissement des puits et des tuyaux descendants.

§ IV. — *Tiges des paratonnerres et leur jonction avec le circuit des faîtes.*

8. Une tige de paratonnerre est une pyramide quadrangulaire ayant à sa base 6 ou 7 centimètres de côté et à son sommet 2 centimètres; ce sommet est arrondi et travaillé pour recevoir un cylindre de cuivre rouge de 2 centimètres de diamètre sur 15 centimètres de longueur dont la partie supérieure est amincie en cône de 3 centimètres de hauteur, tandis que la partie inférieure est ajustée pour être vissée sur le fer et soudée à la soudure forte.

Ce cylindre de cuivre rouge, terminé en cône, est ce que nous appelons la *pointe du paratonnerre* [1].

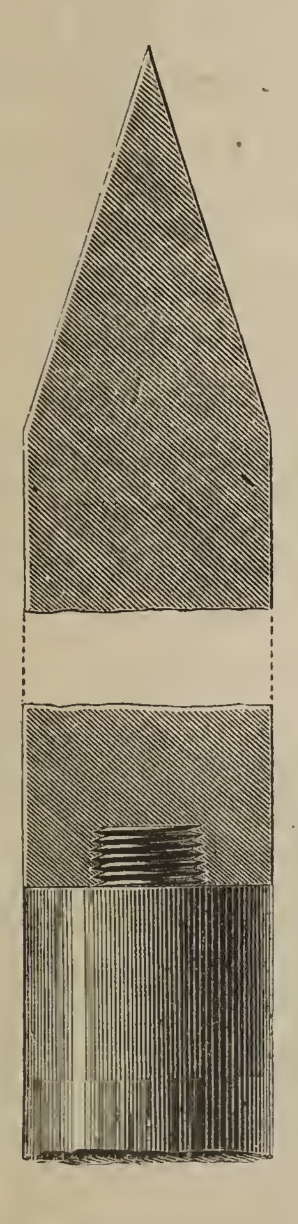
---

[1] Cette disposition est celle qui a été indiquée dans les Instructions antérieures de 1855 et de 1867.

La *fig.* 8 représente cet ajustement.

Quant à la *hauteur de la tige*, c'est l'intervalle compris entre son sommet et le point de base où elle reçoit son conducteur; tout ce qui est au-dessous de ce point est destiné

Fig. 8.



à la fixer très-solidement sur ses charpentes de fer ou de bois et ne peut pas compter comme hauteur efficace.

La hauteur des tiges peut varier de 5 mètres à 10 mètres, suivant les circonstances; mais en général les hauteurs moyennes de 6 à 8 mètres sont suffisantes.

Il importe que, dans sa longueur efficace, la tige ne soit pas composée de deux pièces distinctes non soudées à la forge.

9. Pour mettre une tige en parfaite communication avec la nappe d'eau, il suffit de la mettre en communication avec un point du circuit des faîtes, par exemple avec le point qui est le plus voisin de sa base. Cette distance sera toujours petite et ne pourra que très-rarement s'élever à 3 ou 4 mètres.

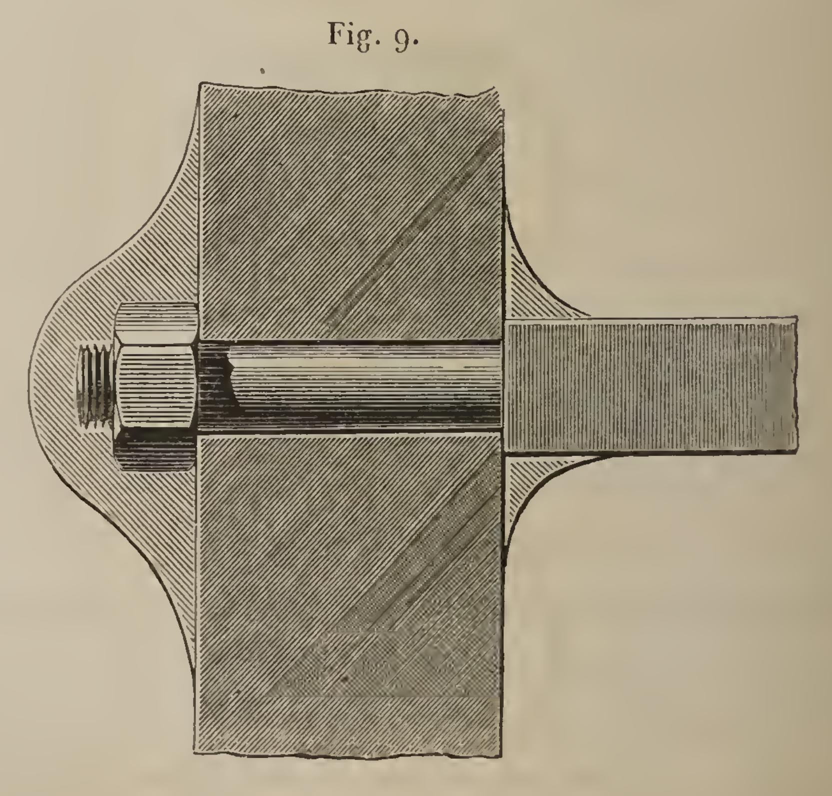
Nous appellerons *conducteur de tige* ce conducteur très-court qui réunit métalliquement la tige au circuit; il sera toujours fait avec le fer carré de 2 centimètres de côté, sauf l'addition éventuelle d'une lame de cuivre dont nous parlerons tout à l'heure.

On comprend qu'il n'y a dans ce conducteur que deux points importants : sa jonction avec la tige et sa jonction avec le circuit.

La jonction avec la tige sera toujours établie de la même manière.

La *fig*. 9 représente une coupe verticale de cet ajustement.

Fig. 9.

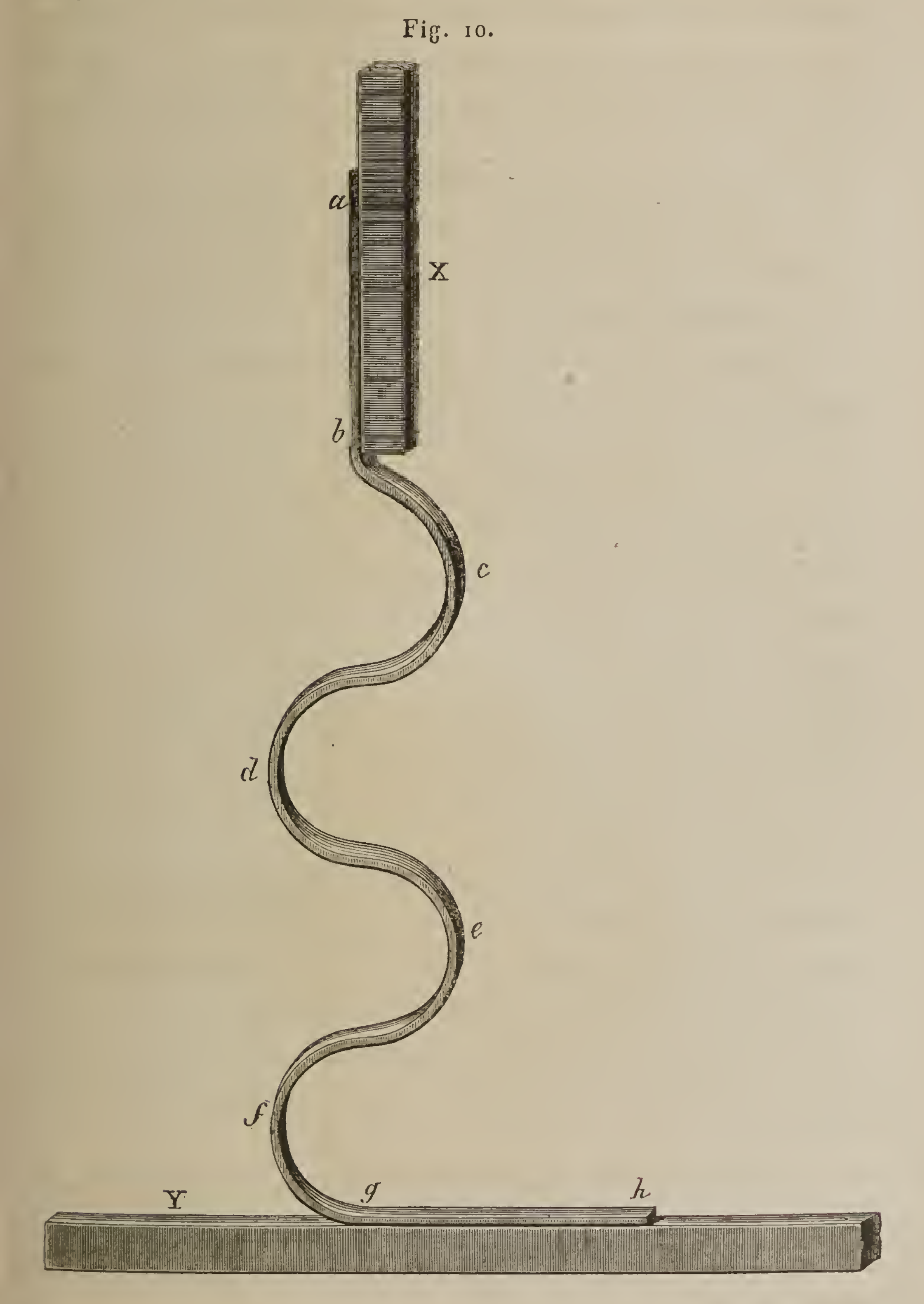


La jonction avec le circuit se fera, en général, d'après la *fig*. 2, p. 413, c'est-à-dire suivant le mode adopté pour les embranchements perpendiculaires au circuit.

Cependant, il peut arriver que ce mode général présente

des inconvénients : par exemple, quand le circuit se prolonge en ligne droite sur une grande longueur, et quand il

Fig. 10.



faut avoir recours au compensateur de la *fig.* 3, p. 415, pour prévenir les fâcheux effets de la dilatation, on comprend

que le conducteur de la tige, entraîné par le déplacement direct ou rétrogade du circuit, tendrait à marcher tout d'une pièce à cause de sa grande rigidité; alors, la portion de ce conducteur qui pénètre dans la base de la tige en serait fort éprouvée et tendrait à se briser par ces efforts répétés.

Dans les points du circuit où la dilatation acquiert une très-notable amplitude, il faudrait donc donner au conducteur de la tige une certaine souplesse, qui lui permît d'obéir à l'entraînement du circuit sans rien compromettre. On peut obtenir ce résultat de diverses manières; nous nous bornerons à indiquer ici la disposition suivante :

Le fer X (*fig.* 10, p. 427) du conducteur de la tige est, comme à l'ordinaire, dirigé perpendiculairement au fer Y du circuit, mais il n'y arrive pas ; on le rogne pour laisser un intervalle de 40 ou 50 centimètres destiné à recevoir une bande de cuivre rouge, dont la portion libre *c*, *d*, *e*, *f* est ondulée, tandis que les extrémités *ab* et *gh* restent droites pour se souder, la première sur le fer du conducteur, la deuxième sur le fer du circuit. Cette bande de cuivre doit avoir 2 centimètres de largeur sur 5 millimètres d'épaisseur; ses portions rectilignes auront chacune 15 centimètres de longueur, et sa portion libre environ une fois et demie la longueur qui mesure la distance des fers X et Y; elle aura ainsi une souplesse suffisante pour obéir aux déplacements du circuit provenant des variations de température.

10. Il nous reste à donner quelques indications, sur la place que doivent occuper les tiges et sur leurs distances relatives.

La première règle que nous établissons à cet égard est de poser des tiges sur tous les points culminants du faîtage, tels que pavillons, dômes, campaniles, etc., etc.; nous les appellerons *tiges principales*.

La deuxième règle, moins générale et moins précise que la première, est de déterminer, d'après les circonstances

locales, combien il faut mettre de *tiges secondaires* entre deux tiges principales consécutives.

Voici les considérations d'après lesquelles il faudra se guider :

Quand, dans cet intervalle, il se trouve beaucoup d'objets ayant une saillie notable au-dessus du circuit, comme cheminées, ornements, etc., les tiges secondaires destinées spécialement à protéger ces objets ne devront pas être écartées l'une de l'autre de plus de 25 à 30 mètres ;

Quand il arrive, au contraire, que, dans l'intervalle qui sépare deux tiges principales, le circuit n'est dominé par aucun objet qui ait au-dessus de lui une saillie notable, on pourra sans inconvénient placer les tiges secondaires à 50 ou 60 mètres de distance l'une de l'autre.

11. Nous terminerons cette Instruction en recommandant qu'il soit procédé, au moins une fois par an, à la visite des différentes parties des conducteurs des paratonnerres, pour vérifier si leur conservation est bonne et si elles sont toujours en parfaite communication entre elles, et en tous cas pour constater l'état dans lequel elles se trouvent ; un procès-verbal de cette visite devra être transmis à l'autorité compétente.

L'Académie approuve ce Rapport.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE MALIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

J'ai successivement étudié l'action du courant électrique : 1° sur une solution concentrée de malate neutre de potasse; 2° sur cette solution additionnée de potasse caustique; 3° sur l'acide malique libre.

I. — MALATE NEUTRE DE POTASSE.

Solution neutre...	Compartiment	positif...	22,5 cc,
	»	négatif...	22,5.

L'analyse de la solution ayant été faite en transformant le malate en sulfate par l'eau régale en présence de l'acide sulfurique, 2 centimètres cubes ont donné

$$SKO^4 = 0,262, \quad \text{Malate} = 0,312.$$

D'où l'on déduit pour la composition de la solution soumise à l'électrolyse :

Eau..............	404
Sel...............	142

Cette solution s'électrolyse aisément. Le gaz qui se dégage à l'origine au pôle positif est de l'acide carbonique sensiblement pur; mais bientôt l'oxyde de carbone et l'oxygène apparaissent dans le mélange gazeux. Voici l'analyse de ce gaz après vingt-quatre heures :

Vol. gaz.................	242	$C^2O^4 = 222,2$
Après l'action de la potasse..	23,8	
» » pyrogall.....	18	$O^2 = 5,8$
» » chlorure acide	»	$C^2O^2 = 18$

d'où

$$C^2O^4 = 90,32$$
$$C^2O^2 = 7,32$$
$$O^2 = 2,36$$

La quantité d'oxygène augmente graduellement, comme le montre l'analyse suivante, faite sur le gaz obtenu après quarante-huit heures d'action :

Vol. gaz..................	240	$C^2O^4 = 170$
Par la potasse...............	70	
» pyrogall.............	15,5	$O^2 = 54$
» chlorure acide.........	0,5	$C^2O^2 = 15$

$$C^2O^4 = 70,8$$
$$C^2O^2 = 6,3$$
$$O^2 = 22,7$$
$$Az = 0,2$$

L'expérience ayant été arrêtée après trois jours, tandis que la solution négative était très-alcaline, la solution positive était fortement acide; cette dernière, légèrement chauffée, exhalait manifestement l'odeur de l'aldéhyde; traitée par l'oxyde d'argent ammoniacal, elle a donné lieu à une abondante réduction.

Afin de mettre l'aldéhyde en évidence d'une manière certaine, l'appareil électrolytique a été disposé de façon à recevoir les vapeurs qui pouvaient s'en dégager dans une solution d'oxyde d'argent ammoniacal. En prenant la précaution de maintenir la solution à une température de 40 à 50 degrés, il y a réduction, et on peut constater dans le réactif la présence de l'acide acétique. Il ne peut donc rester aucun doute sur la formation de l'aldéhyde.

On observe dans cette électrolyse un phénomène curieux : un peu au-dessous de l'extrémité inférieure de l'électrode positif se forme lentement une zone fortement colorée en rouge brun et se détachant d'une façon nette du reste de la solution, qui reste incolore. Voici comment on peut se rendre compte de ce fait :

Dès que le courant passe, la solution devient acide au pôle positif et se charge d'aldéhyde; la portion de ce dernier composé, qui se trouve immédiatement au-dessous de

l'électrode, en contact avec la solution neutre ou même très-légèrement alcaline, doit se résinifier lentement, d'où production d'une zone colorée dans cette partie de l'appareil. J'ajoute enfin que, si l'on continue l'expérience pendant plusieurs jours, le compartiment positif finit par prendre une légère teinte jaunâtre. Rien de semblable n'a lieu dans le compartiment négatif.

A mesure que l'action se prolonge, l'hétérogénéité de la solution s'accentue de plus en plus, circonstance qui rend compte de l'apparition de l'oxygène au pôle positif, car l'alcali, devenu libre, s'électrolyse pour son propre compte. Comme conséquence, une partie de l'aldéhyde doit s'oxyder et se transformer en acide acétique : résultat conforme à l'expérience, car le compartiment positif renferme à la fin de l'opération une quantité notable d'acide acétique; mais cette quantité est toujours faible, et l'acidité est due surtout à l'acide malique, ou plus exactement au malate acide de potasse.

L'ensemble des faits qui précèdent ne peut laisser aucun doute sur la décomposition électrolytique du malate neutre de potasse. Cette décomposition s'explique par les réactions suivantes :

1° Réaction fondamentale :

$$C^8H^4K^2O^{10} = (C^8H^4O^8 + O^2) + \ldots\ldots K^2;$$

2° Une partie des éléments de l'acide anhydre reproduit l'acide ordinaire, une autre est oxydée et donne de l'aldéhyde :

$$C^8H^4O^8 + H^2O^2 = C^8H^6O^{10},$$
$$(C^8H^4O^8 + O^2) \quad = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2;$$

3° Produit secondaire d'oxydation :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

L'oxydation normale de l'acide malique, constituant ce que j'ai proposé d'appeler *la réaction caractéristique de*

l'acide organique, était prévue par la théorie. En effet, j'ai démontré dans un Mémoire précédent que l'oxydation normale de l'acide tartrique est la suivante :

$$(C^8H^4O^{10} + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

D'après les expériences de M. Kekulé et d'après les miennes propres, l'acide succinique donne :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$

L'acide malique, qui est le terme intermédiaire entre ces deux acides, doit donner un produit d'oxydation intermédiaire entre l'éthylène et l'acide acétique, c'est-à-dire de l'aldéhyde ou un isomère. Bref, on a la série suivante :

Acide succinique...	$C^8H^6O^8$	C^4H^4
» malique.....	$C^8H^6O^{10}$......	$C^4H^4O^2$
» tartrique....	$C^8H^6O^{12}$......	$C^4H^4O^4$.

II. — Malate et alcali

$$(4C^8H^4K^2O^{10} + KHO^2).$$

Cette solution, soumise à l'action du courant, donne un vif dégagement de gaz au pôle négatif; au pôle positif, ce dégagement, sensiblement nul au début, s'effectue ensuite presque bulle à bulle après vingt-quatre heures. Voici l'analyse de ce gaz après vingt-quatre heures :

Vol. gaz....................	236	$C^2O^4 = 208$
Par la potasse............	28	
» pyrogall.............	15,5	$O^2 = 12,5$
» chlorure de cuivre amm.	»	$C^2O^2 = 14$
» » » acide.	1,5	

d'où l'on déduit

$$C^2O^4 = 88,1$$
$$O^2 = 5,3$$
$$C^2O^2 = 5,9$$
$$Az = 0,7$$

La nature du mélange gazeux reste la même après trois jours :

	48 heures.	3 jours.
$C^2O^4 =$	83,9	84,1
$O^2 =$	8,4	8,9
$C^2O^2 =$	6,8	6,1
$Az =$	0,9	0,9

Le liquide positif légèrement chauffé exhale l'odeur de l'aldéhyde; il réduit abondamment une solution d'oxyde d'argent ammoniacal; de plus, même à la température ordinaire, les gaz précédents, mis en présence de ce réactif, donnent lieu à une réduction. Il se dégage donc au pôle positif non-seulement de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, mais encore des vapeurs d'aldéhyde. Enfin, pour ne rien omettre, j'ajoute que le compartiment positif renfermait à la fin de l'expérience une quantité notable d'acide acétique.

L'examen comparatif des deux solutions nous apprend que des quantités inégales de sel ont disparu auprès des pôles, et que, conformément à la règle que j'ai formulée, c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus considérable. Ceci résulte des dosages suivants :

1° *Liquide négatif* (très-alcalin) :

1cc a exigé pour la saturation .... 181,5 div. (SO^3HO)[1]
1cc a donné » $SO^3KO =$ 0,371;

d'où

Sel répondant au malate neutre.... 0,138.

2° *Liquide positif* (très-acide) :

1cc a exigé pour la saturation... 179 div. de baryte.
1cc a donné à l'analyse $SO^3KO =$ 0,047 [2].

---

[1] 0,289 (SO^3HO), occupant 400 div., exigent ici pour la saturation 701 div. de baryte.

[2] L'analyse a été faite en transformant le malate en sulfate par l'eau ré

Ainsi, à la fin de l'expérience, la solution négative renfermait environ trois fois plus de sel que la solution positive.

En résumé, le malate de potasse en solution alcaline s'électrolyse comme le malate neutre : une partie des éléments de l'acide anhydre reproduit au sein de l'eau l'acide malique, tandis que l'autre partie est détruite et donne de l'aldéhyde comme produit principal d'oxydation au pôle positif.

III. — Électrolyse de l'acide malique libre.

		cc
Solution d'acide malique.	Compartiment P. . .	24,5
	» N. . .	24,5
Acide malique dans 10^{cc}.		1,161

Cette solution, assez étendue, comme on le voit, s'électrolyse régulièrement, mais avec lenteur. Dès le début, on recueille au pôle positif de l'acide carbonique mêlé à de l'oxygène et à une petite quantité d'oxyde de carbone. L'oxygène diminue de plus en plus à mesure que l'expérience continue, et la combustion devient de plus en plus parfaite.

Voici, pour abréger, le résultat des analyses :

	Après 48 heures.	Après 3 jours.	Après 4 jours.
C^2O^4 =	81,9	87,8	91,3
O^2 =	12,8	4,3	3,1
C^2O^2 =	4,1	6,7	5,
Az =	1,2	1,2	0,6

La solution positive, parfaitement limpide, ayant été chauffée, a pris une légère coloration jaune et a présenté l'odeur de l'aldéhyde : elle a donné une abondante réduc-

---

gale et l'acide sulfurique. En opérant avec précaution, on arrive par ce procédé à un dosage rigoureux.

tion avec l'oxyde d'argent ammoniacal, réactif sans action sur la solution primitive. Enfin, j'ai pu y déceler la présence d'une trace d'acide acétique.

Voici la composition des solutions :

1^{cc} Solution primitive a exigé pour la saturation		206	div. baryte.
Après l'expérience :			
1^{cc} Solution positive	»	»	195,5
1^{cc} Solution négative	»	»	162.

Les deux pôles ont donc perdu une partie de leur acidité; mais cependant la perte a été plus marquée dans le compartiment négatif, circonstance due sans doute à la reproduction par hydratation d'une partie de l'acide malique au pôle positif :

$$C^8H^6O^{10} = (C^8H^4O^8 + O^2) + \ldots . H^2,$$
$$C^8H^4O^8 + H^2O^2 = C^8H^6O^{10}.$$

Quoi qu'il en soit, comme l'acide carbonique domine dans le mélange gazeux, il faut en conclure que la plus grande partie de l'acide électrolysé est détruite par l'oxygène, d'après l'équation suivante :

$$(C^8H^4O^8 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2.$$

On peut donc se rendre compte de toutes les phases du phénomène sans qu'il soit nécessaire d'admettre la décomposition de l'eau; l'eau ici n'est qu'un milieu très-mobile au sein duquel s'effectue l'électrolyse : elle ne joue que le rôle de dissolvant et de corps hydratant.

Quelques chimistes, il est vrai, ont proposé une interprétation différente quant à la manière dont se compose le résidu

$$(C^8H^4O^8 + O^2) = C^8H^4O^{10}.$$

Ils ont admis que ce résidu décompose l'eau en régénérant l'acide :

$$C^8H^4O^{10} + H^2O^2 = C^8H^6O^{10} + O^2.$$

Mais c'est là une hypothèse gratuite et tout à fait invraisemblable.

En terminant, je ferai remarquer que l'acide malique se comporte sous l'influence du courant exactement de la même manière que l'acide tartrique, qui donne au pôle positif de l'acide acétique et un gaz constitué en grande partie par de l'acide carbonique. Ces deux acides s'éloignent sous ce rapport de l'acide succinique, qui résiste énergiquement à l'oxydation et s'accumule au pôle positif à la manière d'un acide minéral.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Recherches sur le vanadium; par M. H.-E. Roscoe [1].

I. Introduction. — La loi de l'isomorphisme est une de celles qui mettent le mieux en évidence les relations intimes des corps simples et de leurs composés. Le vanadium paraissait y faire exception. En effet, M. Rammelsberg et plus tard M. Schabus ont démontré l'isomorphisme de la *vanadite* avec l'*apatite*,

$$3\,Ca^3 \left\{ \begin{matrix} PO^4 \\ PO^4 \end{matrix} \right. + Ca\,Cl^2 \text{ (}^2\text{)},$$

la *pyromorphite* et la *mimetèse*, quoique, d'après les travaux de Berzelius [3], la constitution des vanadates eût été considérée comme différente de celle des phosphates et arséniates. Les travaux de Berzelius et, plus tard, ceux de M. Schafarik [4] et de M. Czudnowicz [5] ont assigné à l'acide vanadique la formule VO^3. Il résulte de là, ou que la loi de l'isomorphisme est en défaut, ou que l'acide vanadique anhydre a pour formule V^2O^5, formule qui correspond à celles des anhydrides phosphorique et arsénique.

Les conclusions de Berzelius étaient fondées sur les faits suivants : 1° l'acide vanadique, calciné dans un courant d'hydrogène, éprouve une perte de poids constante; 2° le chlore, en agissant sur cet oxyde réduit, donne un chlorure volatil et une quantité d'acide vanadique exactement égale au tiers de l'acide primitivement

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VI du Supplément, p. 77; 1868.
(2) $O = 16$; $Ca = 40$, etc.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVII, p. 137; 1831.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 479; 1859.
(5) *Annales de Poggendorff*, t. CXX, p. 33; 1863.

employé. Berzelius en avait conclu que l'oxyde de vanadium renferme le tiers de l'oxygène contenu dans l'acide vanadique. L composition du chlorure le conduisit à un résultat analogue : si l'on prend pour le poids atomique du vanadium le nombre 68,5, l'acide vanadique est VO^3, l'oxyde VO et le chlorure VCl^3.

Le Mémoire de l'auteur conduit à des résultats très-différents. M. Roscoe démontre que l'acide vanadique renferme V^2O^5; que le poids atomique du vanadium métallique est égal à 51,3; que le corps envisagé par Berzelius comme du vanadium métallique est un oxyde VO = 67,3, et que le chlorure de vanadium de Berzelius est un oxychlorure $VOCl^3$. Voici les faits sur lesquels il s'appuie :

1° Il existe un oxyde VO = 67,3 (vanadium de Berzelius); par conséquent, l'acide vanadique renferme plus de 3 atomes d'oxygène.

2° Il existe quatre oxydes de vanadium qu'on peut obtenir par voie sèche et par voie humide :

Bioxyde de vanadium ou vanadyle...........	$V^2O^2 = 134,6$,
Trioxyde de vanadium (sous-oxyde de Berzelius)	$V^2O^3 = 150,6$,
Tétroxyde de vanadium..	$V^2O^4 = 166,6$,
Pentoxyde de vanadium (anhydride vanadique)	$V^2O^5 = 182,6$.

3° Le chlorure de vanadium de Berzelius renferme de l'oxygène : c'est un oxychlorure $VOCl^3$ (*chlorure de vanadyle*); il correspond à l'oxychlorure de phosphore, $POCl^3$.

4° Il existe encore trois autres oxychlorures solides :

$VOCl^2$, dichlorure de vanadyle,
VOCl, monochlorure de vanadyle,
V^2O^2Cl, monochlorure de divanadyle.

5° Tous les vanadates naturels sont tribasiques.

6° Lorsqu'on fond de l'acide vanadique avec du carbonate de soude, il se dégage 3 molécules d'acide carbonique pour 1 molécule d'acide vanadique. Le vanadate normal de sodium renferme donc Na^3VO^4.

7° Les vanadates monométalliques correspondent aux métaphosphates : tels sont les métavanadates $NaVO^3$, AzH^4VO^3, $Ba(VO^3)^2$.

8° Les vanadates bibasiques ont une constitution analogue à celle des chromates acides et des borates.

9° Il existe un azoture de vanadium renfermant 51,3 de vanadium et 14 d'azote, soit VAz.

Toutes les réactions de l'acide vanadique s'expliquent aussi facilement avec la formule V^2O^5 qu'avec celle de Berzelius.

II. Préparation des composés du vanadium. — L'auteur a reconnu la présence du vanadium dans les dépôts cuprifères des couches inférieures du trias dans le Cheshire. Le grès renferme 0,1 à 0,3 pour 100 d'oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, de vanadium, etc. On extrait les oxydes de ces métaux en traitant le grès par l'acide chlorhydrique et ajoutant à la solution du chlorure de chaux, puis un lait de chaux : le plomb, le fer, l'arsenic, le vanadium et une partie du cuivre sont ainsi précipités, tandis que le cobalt, le nickel et la majeure partie du cuivre restent en solution. Pour retirer le vanadium du dépôt calcaire qui en renferme près de 2 pour 100, on calcine d'abord ce dernier avec du charbon, dans un fourneau fermé, pour volatiliser la majeure partie de l'arsenic; puis on mêle la masse intimement avec un quart de son poids de soude sèche et on chauffe, dans un four à griller, au milieu d'un courant d'air, pour transformer le vanadium en vanadate de soude qu'on enlève à l'aide de l'eau. On traite la solution par HCl et par SO^2 pour ramener l'acide arsénique, s'il en reste, à l'état d'acide arsénieux qu'on précipite ensuite par H^2S. La solution bleue filtrée, additionnée d'ammoniaque (dont il faut éviter un excès), laisse déposer de l'oxyde de vanadium. Celui-ci, après un lavage à l'eau, est oxydé par l'acide nitrique et le tout est évaporé à siccité. L'acide vanadique impur, ainsi obtenu, est soumis à l'ébullition avec du carbonate d'ammoniaque : il reste de l'oxyde de fer, du sulfate de chaux et de l'alumine. On concentre la solution jusqu'à ce qu'il se sépare du vanadate d'ammonium. On purifie ce sel par des lavages avec une solution saturée de sel ammoniac et par des cristallisations répétées. Puis on met l'acide en liberté, pour le combiner de nouveau avec l'ammoniaque.

On peut encore préparer l'acide vanadique pur en décomposant l'oxychlorure par l'eau, séchant l'acide vanadique jaune-orangé qui s'est séparé et le traitant par l'acide fluorhydrique en vapeurs

pour le débarrasser de la silice qu'il retient énergiquement. On chauffe le résidu et on le fond.

Les minéraux vanadifères renferment généralement du phosphore qu'il est difficile de séparer; on y arrive en traitant à plusieurs reprises l'acide vanadique impur par du sodium et lavant à l'eau; on se débarrasse des traces de phosphate en faisant cristalliser plusieurs fois le vanadate d'ammonium.

Un mélange de 1 pour 100 d'acide phosphorique empêche l'acide vanadique de cristalliser par fusion. Un tel mélange exerce aussi une influence très-considérable sur la réduction par l'hydrogène : la réduction de l'acide vanadique est alors très-incomplète.

III. Poids atomique du vanadium. — Ce poids atomique se déduit de l'action de l'hydrogène sur l'acide vanadique qui se transforme ainsi en trioxyde de vanadium (sous-oxyde de Berzelius), ce dernier n'éprouvant pas une réduction plus avancée, même au rouge clair. Berzelius a déduit de cette expérience le nombre 68,5; cette valeur s'abaisse, en conservant l'hypothèse de Berzelius, à 67,3, d'après les déterminations de l'auteur, qui a observé certaines précautions sur lesquelles Berzelius n'avait pas porté son attention. Il a toujours pris au moins 5 grammes d'acide vanadique purifié et séché avec beaucoup de soin. Il a laissé refroidir l'oxyde réduit dans un courant d'hydrogène, car lorsque cet oxyde est chaud il se transforme en oxyde bleu à l'air, du moins à la surface. Parmi les précautions encore indiquées par l'auteur, nous n'en signalerons qu'une : l'hydrogrène parfaitement pur avait été desséché, dans les premières expériences, au moyen de l'anhydride phosphorique; or l'auteur a remarqué que, dans ce cas, la réduction de l'acide vanadique était toujours incomplète, par suite d'une petite quantité d'anhydride phosphorique entraînée, circonstance qui a conduit à un chiffre trop élevé et à des résultats très-divergents, variant entre 52,2 et 65,4, tandis que l'emploi de l'acide sulfurique, pour dessécher l'hydrogène, a fait disparaître ces variations. Si l'on attribue à l'acide vanadique la formule V^2O^5 et à l'oxyde réduit la formule V^2O^3, le poids atomique du vanadium est donné par l'équation $x = \frac{8(5b - 3a)}{a - b}$, a expri-

mant le poids d'acide employé et b le poids de l'oxyde réduit. Avec l'acide vanadique obtenu par le vanadate d'ammonium, comme on l'a vu plus haut, l'auteur est arrivé aux nombres 51,257 et 51,391; avec l'acide obtenu par l'oxychlorure, il a obtenu les nombres 51,485 et 51,353; la moyenne est 51,371 pour le poids atomique du vanadium. Comme contrôle, l'auteur a oxydé de nouveau l'oxyde V^2O^3 dans un courant d'air et a pesé l'acide vanadique régénéré. Si l'on interprète de même les résultats de Berzelius, on arrive au nombre 52,55, un peu trop fort, par suite d'une réduction incomplète provenant de la présence d'acide phosphorique [1].

IV. Oxydes du vanadium. — 1° *Bioxyde de vanadium ou vanadyle* V^2O^2. — Cet oxyde, tout à fait comparable à l'uranyle, est très-difficile à réduire et possède une très-grande tendance à se comporter comme un radical; c'est lui que Berzelius avait envisagé comme le vanadium métallique. Il constitue une poudre grise, insoluble, d'un éclat métallique. Il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène, en donnant des solutions bleues.

L'acide sulfurique concentré et bouillant dissout le pentoxyde de vanadium avec une coloration rouge foncé. Cette solution étendue de beaucoup d'eau et chauffée avec du zinc passe par toutes les nuances du bleu et du vert pour devenir finalement violette ou bleu de lavande. Elle renferme alors du sulfate de bioxyde. Elle est extrêmement avide d'oxygène. Son degré d'oxydation a été déterminé par le permanganate de potasse, qui a été ajouté jusqu'à ce que la solution eût pris une teinte rougeâtre persistante. Il se forme ainsi du pentoxyde de vanadium. La méthode est très-rigoureuse si l'acide sulfurique est employé en excès. Le trioxyde de vanadium éprouve la même oxydation en présence du permanganate de potasse.

La solution violette qu'on obtient par la réduction de la dissolution du pentoxyde dans l'acide sulfurique renferme de l'acide sulfurique dans lequel 1 ou 2 atomes d'hydrogène sont remplacés

[1] L'auteur a été mis à même d'examiner un échantillon de l'acide ayant servi à Berzelius, et a pu, à l'aide du molybdate d'ammonium, y constater la présence de l'acide phosphorique, qui, ainsi qu'on l'a vu, empêche la réduction totale de l'acide vanadique.

par le métal vanadium. La formule de ces sels n'est pas encore établie; mais les analyses de l'auteur ne laissent pas de doute sur le degré d'oxydation du vanadium qui y est contenu. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à cette solution, on obtient un précipité brun d'hydrate de vanadium qui absorbe immédiatement l'oxygène de l'air. La solution elle-même se colore si rapidement à l'air, qu'elle peut servir de réactif pour l'oxygène libre; lorsque la liqueur devient brune, elle renferme du trioxyde, et lorsqu'elle est bleue, du tétroxyde de vanadium. Lorsqu'on réduit le pentoxyde par le zinc, la liqueur passe successivement par huit nuances, du vert au bleu, du bleu au vert et du vert au violet. Quand elle a pris la deuxième nuance verte (mélange de trioxyde et de dioxyde), elle agit comme un décolorant énergique. On peut facilement doser le vanadium en mettant à profit l'action réductrice du zinc, puis celle du permanganate sur la solution réduite.

2° *Trioxyde de vanadium* (sous-oxyde de Berzelius). — Aux faits indiqués par Berzelius et confirmés par l'auteur, il faut ajouter l'absorption de l'oxygène par cet oxyde, même à la température ordinaire : le trioxyde se transforme ainsi à la longue en cristaux bleu-indigo de tétroxyde. Il ne se dissout pas directement dans les acides, mais on l'obtient en dissolution en réduisant la solution sulfurique du pentoxyde par le magnésium, au lieu du zinc, ou en faisant passer dans la solution du bioxyde, neutralisée, un courant d'air jusqu'à coloration brune. Les acides font passer cette solution au vert. Le degré d'oxydation de ces sels a été établi par le permanganate.

Le trioxyde de vanadium se transforme par le chlore suivant l'équation

$$3V^2O^3 + 6Cl^2 = V^2O^5 + 4VOCl^3,$$

Berzelius, qui assignait à cet oxyde la formule VO, admettait qu'il se formait de l'acide vanadique et du chlorure, VCl^3.

3° *Tétroxyde*, V^2O^4. — On a vu comment se forme cet oxyde soit isolé, soit en solution. On obtient notamment ces solutions, qui sont d'un bleu pur, en réduisant le sulfate de pentoxyde par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et probablement par l'acide oxalique, l'alcool, le sucre, etc. Le sulfate qu'on obtient par un de

ces moyens renferme $SO^4 \left\{ \begin{matrix} VO \\ H \end{matrix} \right. + H^2O$; c'est du sulfate acide de vanadyle.

4° *Pentoxyde ou acide vanadique*, V^2O^5. — L'auteur n'a étudié cette combinaison qu'au point de vue de la fixation du poids atomique du vanadium. Les monovanadates de Berzelius représentent des *métavanadates*, le poids atomique du vanadium étant 51,3. Les divanadates, auxquels on assignait la formule $MO.2VO^3$ se représentent par les formules $\overset{\prime}{M}{}^2V^4O^{11}$ ($= 2MVO^3 + V^2O^5$). Quant aux vanadates normaux, leur constitution ressort de ce fait que chaque molécule d'acide carbonique peut déplacer 3 molécules d'acide carbonique. L'acide vanadique est tribasique.

V. Oxychlorures de vanadium. — 1° *Trichlorure de vanadyle*, $VOCl^3$. — La présence de l'oxygène dans ce chlorure a été démontrée par plusieurs expériences. En faisant passer des vapeurs de ce corps à travers un tube renfermant du charbon de sucre et une colonne de cuivre métallique, bien purgé d'air par un courant d'hydrogène et chauffé au rouge, il s'est formé de l'acide carbonique ; mais ce moyen ne peut pas servir à doser l'oxygène, car il n'y en a qu'une partie qui se combine ainsi au charbon. Des vapeurs de chlorure ayant été dirigées sur du magnésium, il s'est formé du chlorure de magnésium et de la magnésie.

Le sodium donne des résultats analogues.

Lorsqu'on prépare l'oxychlorure de vanadium par l'action du chlore sur un mélange de charbon et de trioxyde de vanadium, on obtient un liquide brun-rouge qui est un mélange de trichlorure de vanadyle et d'autres chlorures parmi lesquels il doit s'en trouver un exempt d'oxygène.

On prépare l'oxychlorure de vanadium en chauffant du pentoxyde avec du charbon dans un courant d'hydrogène et introduisant ensuite le tube qui renferme le mélange dans une cornue de verre peu fusible dans laquelle on dirige un courant de chlore, en la chauffant. Pour purifier le produit on le porte à l'ébullition dans un ballon, au milieu d'un courant d'acide carbonique sec, puis on le rectifie sur du sodium qui décompose les autres chlorures formés.

On peut aussi préparer l'oxychlorure de vanadium en dirigeant un courant de chlore sec sur du sesquioxyde légèrement chauffé.

C'est un liquide jaune clair bouillant à 126°,7, sous une pression de 767 millimètres. Il est encore liquide à — 15 degrés. Sa densité est de

1,841 à 14°,5
1,836 à 17°,5
1,828 à 24°,0

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 88,20 ($H = 1$), la densité théorique étant 86,80. Le poids atomique du vanadium déduit de la composition de cet oxychlorure est 51,29. Si l'on prend la moyenne entre ce nombre et celui 51,37 obtenu par la réduction du pentoxyde, on arrive à la moyenne 51,33.

2° *Dichlorure de vanadyle*, $VOCl^2$. — Ce composé se forme en même temps que d'autres chlorures solides lorsqu'on fait passer les vapeurs du trichlorure de vanadyle mélangées de vapeurs d'eau à travers un tube chauffé au rouge. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant à 400 degrés du zinc avec l'oxychlorure liquide : il se forme un oxyde noir de vanadium, V^2O^2, et un sublimé brillant, vert, en cristaux tabulaires, qui constituent le dichlorure. On le purifie en le chauffant à 130 degrés dans un courant de CO^2 pour le débarrasser du trichlorure en excès. Il est déliquescent. L'eau le décompose lentement. Sa densité est égale à 2,88 à 15 degrés.

3° *Monochlorure de vanadyle*, $VOCl$. — Poudre brune légère qui se forme par l'action de l'hydrogène sur le trichlorure de vanadyle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique. On le sépare facilement des autres chlorures, car il forme une masse floconneuse légère. Les analyses de ce composé laissent à désirer.

4° *Monochlorure de divanadyle*, V^2O^2Cl. — Ce corps se forme en même temps que le précédent, mais se dépose à l'extrémité du tube; il s'attache fortement au verre. Il ressemble à l'or musif et est formé de cristaux microscopiques jaunes et doués d'un éclat métallique. M. Schafarik a pris ce corps pour le vanadium métallique. Insoluble dans l'eau, le monochlorure de divanadyle se dissout dans l'acide azotique.

VI. Azotures de vanadium. — 1° *Monoazoture de vanadium*, VAz. — La méthode décrite par Berzelius pour obtenir le vanadium métallique ne donne pas le métal lui-même, mais un azoture. On obtient ce dernier par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure de vanadyle, et chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniac. La poudre noire qui reste (diazoture de vanadium?), étant chauffée au rouge-blanc dans une nacelle de platine, au milieu d'un courant d'ammoniaque, donne une poudre gris-brun mélangée de parcelles métalliques. Inaltérable à l'air froid, ce composé se transforme au rouge en oxyde bleu, puis en pentoxyde fondu. Chauffé avec de la chaux sodée, il dégage de l'ammoniaque. Son analyse conduit à la formule VAz.

2° *Diazoture de vanadium*, VAz^2. — Cette combinaison, obtenue par M. Uhrlaub [1], se forme comme on l'a vu plus haut, par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure de vanadyle, en chauffant jusqu'à volatilisation complète du sel ammoniac. Partant du poids atomique du vanadium, 68,5, alors adopté, ce chimiste n'a pû lui assigner une formule définie, mais ses analyses s'accordent avec la formule ci-dessus, si l'on adopte le poids atomique 51,3.

Sur la température des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène; par M. R. Bunsen [2].

Lorsqu'on allume le mélange d'un gaz combustible avec de l'oxygène, il se produit une élévation de température qui peut être calculée à l'aide de la chaleur de combustion du gaz et de la chaleur spécifique des produits de la combustion, pour le cas où la combustion est complète à la température à laquelle est porté le mélange.

Si l'on désigne par h le poids de l'hydrogène, par o celui de l'oxygène qui est supposé en excès, par n celui de l'azote, par w la chaleur de combustion de l'hydrogène, par σ_w, σ_h, σ_o, σ_n les chaleurs spécifiques de l'eau, de l'hydrogène, de l'oxygène, de

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 134.
[2] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 161.

l'azote, on aurait, pour la température du mélange brûlant, en supposant que la combustion soit complète,

$$t_1 = \frac{\varpi h}{\left(\frac{H+O}{H}\right) h\sigma_w + \left(o - \frac{O}{H} h\right)\sigma_o + n\sigma_n}.$$

Dans le cas où, à la température t_1, la combustion ne pourrait être complète et où une partie hx seulement de l'hydrogène serait brûlée, on aurait

$$t_1 = \frac{\varpi x h}{\frac{H+O}{H} hx\sigma_w + \left(o - \frac{O}{H} hx\right)\sigma_o + (1-x) h\sigma_h + n\sigma_n} \text{ [1]},$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{t_1 (o\sigma_o + h\sigma_h + n\sigma_n)}{\varpi h - t_1 h\left(\frac{H}{A+O}\sigma_w - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right)}.$$

En supposant que la combustion se fasse en vase clos, et en appelant P et P_1 les pressions, et S et S_1 les densités avant et après la combustion, on a de plus

$$(1+\alpha t) P_1 S_1 = (1+\alpha t_1) PS.$$

D'ailleurs

$$S = \frac{G}{\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n}}$$

et

$$S_1 = \frac{G}{\frac{H+O}{H}\frac{hx}{s_w} + \left(o - \frac{O}{H}hx\right)\frac{1}{s_o} + (1-x)\frac{h}{s_h} + \frac{n}{s_n}},$$

G étant le poids du mélange gazeux, et s_w, s_h, s_o, s_n les densités de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

---

[1] Cette équation est identique, sauf le terme correspondant au gaz inerte, à celle donnée par M. H. Sainte-Claire Deville dans ses *Leçons sur la dissociation*, professées devant la Société Chimique en 1864, p. 39. M. H. Sainte-Claire Deville en a tiré de même la valeur de x, c'est-à dire

En substituant dans cette équation à x sa valeur telle qu'elle a été trouvée plus haut, et en introduisant la valeur de S_1, ainsi trouvée, dans l'équation $(1 + \alpha t) P_1 S_1 = (1 + \alpha t_1) PS$, on obtient l'équation

$$t_1 = -\frac{E}{2} \pm \sqrt{F + \frac{1}{4} E^2},$$

en posant, pour abréger,

$$A = h\left(\frac{H+O}{H s_\omega} - \frac{O}{H s_o} - \frac{1}{s_h}\right),$$

$$B = \frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n},$$

$$C = h\left(\frac{H+O}{H}\sigma_\omega - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right),$$

$$D = h\sigma_h + o\sigma_o + n\sigma_n,$$

$$Q = P_1(1 + \alpha t),$$

$$E = \frac{AD + B\alpha h w - BC + \frac{CGQ}{PS}}{\alpha(AD - BC)},$$

$$F = \frac{\left(\frac{QG}{PS} - B\right) h w}{\alpha(AD - BC)}.$$

Cette équation donne pour t_1 des valeurs dont l'une est en dehors du problème, étant supérieure à celle tirée de la première équation établie dans l'hypothèse d'une combustion totale, et dont l'autre est la température cherchée. Cette dernière étant connue, on peut trouver la valeur de n, c'est-à-dire la quantité d'hydrogène brûlée au moment du maximum de température.

---

la quantité de gaz combinée. Le principe de la méthode était donc parfaitement établi. Ce qu'il y a de nouveau dans le travail de M. Bunsen, c'est le moyen employé pour déterminer la température de la flamme. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray avaient fixé la température de combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène à 2500 degrés, en versant dans l'eau des masses de platine fondu au chalumeau oxhydrique. M. Bunsen est arrivé au chiffre 2800 degrés.

La mesure des pressions, au moment de la détonation d'un mélange explosif, peut être faite approximativement en chargeant avec des poids croissants un obturateur fermant le vase dans lequel se fait la détonation. Avec quelques tâtonnements on atteint la limite où la dilatation des gaz suffit pour soulever l'obturateur et le poids qui le charge.

Pour que les mesures soient suffisamment exactes, il est indispensable que la proportion de gaz inerte ajoutée ne soit pas trop grande. Dans le cas contraire, la détonation n'est plus instantanée et devient de moins en moins rapide ; par conséquent la pression P_1 observée correspond non plus à la température la plus élevée, mais à une température qui n'est pas la même en tous les points du mélange. Il faut éviter d'employer un tube trop large. On fait traverser la colonne gazeuse dans toute sa longueur par une forte étincelle d'induction.

L'auteur a fait quelques expériences sur la vitesse de propagation de la combustion, en faisant écouler des mélanges détonants à travers un orifice percé dans une paroi mince, et en faisant décroître la vitesse d'écoulement jusqu'au moment où la flamme rentre à travers l'orifice et allume le gaz placé derrière la paroi [1]. A ce moment-là, la vitesse de propagation de la combustion est à très-peu près égale à celle de l'écoulement et peut être mesurée ainsi ; elle est donnée par la formule $c = \frac{4V}{\pi d^2 t}$, dans laquelle c est la vitesse de propagation de l'explosion, V le volume de gaz écoulé dans le temps t, d le diamètre de l'orifice. On a trouvé ainsi que la vitesse de propagation de la combustion dans le gaz tonnant est de 34 mètres par seconde. Cette valeur doit être un peu inférieure à la valeur réelle, à cause de l'action réfrigérante des parois de l'orifice. On peut conclure de là que, dans le tube employé et qui avait $1^{cm},7$ de diamètre sur $8^{cm},15$ de long, la combustion, pour se transmettre de l'axe aux parois, ne met pas plus de $\frac{1}{4000}$ de seconde. On peut d'ailleurs s'assurer, à

---

(1) Le même procédé a été employé pour cela par MM. Demondésir et Schlœsing. Voir *Leçons sur la dissociation*, p. 46.

l'aide d'un disque tournant percé d'ouvertures disposées en rayons, que la durée de l'effet lumineux produit par la détonation du gaz tonnant dans le tube *gb* dure $\frac{1}{65}$ de seconde.

L'oxyde de carbone mélangé avec la moitié de son volume d'oxygène brûle beaucoup plus lentement. La vitesse de transmission de la détonation n'est que de 1 mètre par seconde.

Les mesures de pression se font de la manière suivante : le mélange gazeux est introduit, sur la cuve à mercure, dans une éprouvette, qu'il remplit jusqu'à un trait marqué sur le verre. L'éprouvette est alors fermée à l'aide d'un obturateur formé d'un plan de glace rodé sur le bord de l'éprouvette, de même diamètre qu'elle, et collé sur une plaque de fer. La plaque de fer et le plan de glace sont traversés tous deux par une tige de fer qui sert à conduire l'étincelle à travers l'éprouvette. Sur la plaque de fer s'appuie une tige jointe à un levier chargé d'un poids mobile qui doit exercer sur l'obturateur la pression nécessaire. L'éprouvette est traversée à sa partie inférieure par un fil de platine soudé dans le verre et repose sur une lame métallique; de la sorte l'étincelle la traverse dans toute sa longueur. La partie supérieure de l'éprouvette peut être garnie d'une sorte d'entonnoir qui se serre sur une lame de caoutchouc, et qui permet, une fois le gaz introduit, d'assurer la fermeture de l'obturateur au moyen d'un peu d'eau qui le recouvre.

Lorsque le poids dont on charge le levier est trop grand, la détonation se fait sans aucun bruit et sans que l'eau du petit entonnoir soit agitée. Lorsqu'au contraire la pression intérieure dépasse celle exercée par le poids (en y comprenant le poids du levier et la force d'adhésion du disque), la détonation s'entend, et l'eau est violemment projetée. La différence de pression nécessaire pour que la détonation s'accomplisse d'une manière ou de l'autre est très-faible : on a trouvé, par exemple, pour le gaz tonnant, à $9^{atm},56$, une combustion tranquille, et à $9^{atm},46$ une vive détonation. L'erreur commise en prenant pour la pression vraie la moyenne de ces deux nombres est donc très-faible.

Nous allons indiquer ici quelques-uns des résultats obtenus :

1). *Combustion d'un mélange de* 2 *volumes de* CO *et de* 1 *volume* O. — Dans deux expériences, la pression observée a été de

$10^{atm},1197$ et $10^{atm},5600$ La température déduite de la moyenne de ces observations est de 3033 degrés centigrades pour la combustion en vase clos d'un tel mélange.

2). *Combustion d'un mélange de gaz tonnant électrolytique.* — Pressions observées dans deux expériences : $9^{atm},73$; $9^{atm},514$. Température produite par la combustion en vase clos : 2844 degrés centigrades en moyenne.

3). *Combustion d'un mélange, fait en proportions exactes, d'oxyde de carbone et d'air.* — Pressions observées dans deux expériences : $7^{atm},276$; $7^{atm},572$. Température produite par la combustion en vase clos : 1997 degrés centigrades en moyenne.

4). *Combustion d'un mélange, fait en proportions exactes, d'hydrogène et d'air atmosphérique.* — Pression observée dans une expérience : $7^{atm},9684$. Température de la combustion : 2024 degrés centigrades.

Les températures produites par la combustion de 2 volumes CO et de 1 volume O, et par la combustion du gaz électrolytique pur, démontrent qu'un tiers seulement, ou exactement $\frac{1}{3,015}$ du gaz hydrogène présent ou du gaz oxyde de carbone présent, subissent la combustion, tandis que les deux autres tiers perdent à ces hautes températures la faculté de se combiner avec l'oxygène.

En ce qui concerne la combustion des deux mélanges tonnants $CO + O$ et $H^2 + O$, délayés dans un gaz inerte ou dans un excès de l'un des gaz (en proportions croissantes de $0^{vol},686$ à $3^{vol},163$), on observe que la température produite décroît successivement de 2471 à 1146 degrés, et que pour toutes les températures comprises entre ces deux limites, la moitié, presque exactement, des gaz CO et H (exactement $\frac{1}{1,992}$ en moyenne) subit la combustion, tandis que l'autre moitié demeure non combinée et se retrouve dans les produits de la combustion.

Il résulte des faits observés que, dans la combustion d'un mélange de 2 volumes CO et de 1 volume O, le tiers seulement de l'oxyde de carbone brûle en produisant une élévation de température de 3033 degrés. Cette température venant à s'abaisser, par rayonnement et conductibilité, à 2558, aucune nouvelle portion d'oxyde de carbone ne brûle dans l'intervalle, et ce n'est

29.

qu'au-dessous de ce dernier degré que la combustion recommence, ramenant la température de 2 558 degrés, qui ne peut pas être dépassée maintenant. Ainsi, à la température continuellement décroissante de 3 033 degrés, succède la température de 2 558 degrés, qui demeure constante jusqu'à ce que la moitié du gaz oxyde de carbone soit brûlée. A cette phase il en succède une troisième pendant laquelle la température du mélange enflammé s'abaisse au moins à 1 146 degrés, où s'effectue la combustion d'une nouvelle portion. A des températures plus basses, il y aurait sans doute des points analogues où s'opérerait la combustion de nouvelles proportions du mélange jusqu'à ce que tout soit brûlé.

M. Bunsen conclut donc que la combustion d'un mélange homogène d'un gaz combustible avec l'oxygène s'effectue par sauts brusques. Il pense que ces phénomènes de combustion sont soumis à une loi qu'il avait énoncée antérieurement et qu'il résume en ces termes :

« Des combinaisons qui, dans des circonstances données, se » forment simultanément dans un mélange gazeux homogène, se » trouvent entre elles dans un rapport stœchiométrique simple, » et ce rapport se modifie par sauts brusques, par l'intervention » d'un troisième corps, s'ajoutant en proportions croissantes, » sans altérer l'homogénéité du mélange. »

M. Bunsen ajoute que ces phénomènes sont dus, sans doute, à une attraction en rapports atomiques simples, qui aurait lieu dans le mélange avant la combinaison.

Sur la combinaison de l'éthylène avec le chlorure de platine; par M. C. Birnbaum [1].

Cette combinaison, découverte autrefois par Zeise et étudiée plus récemment par MM. Griess et Martius, se forme par l'action de l'alcool sur le bichlorure de platine. La chaleur la décompose en produisant du chlorure platineux et de l'éthylène.

L'auteur a cherché à la produire synthétiquement pour y dé-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 67; janvier 1868.

montrer la présence de l'éthylène tout formé. Du chlorure platineux, obtenu en chauffant à 250 degrés le chlorure platinique, a été dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis soumis à l'action d'un courant d'éthylène. Pour faciliter l'absorption de ce gaz, la solution a été distribuée dans une série de fioles dont la dernière était surmontée d'un tube en S renfermant une colonne de mercure, de manière que le gaz supportât une pression de 15 centimètres environ. Au bout de plusieurs jours, la solution, qui avait pris d'abord une coloration d'un rouge vineux, était devenue brune. Après quelque temps de repos, il s'est séparé une poudre noire très-ténue, probablement du platine réduit; une portion de la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation, a laissé une masse brune, gommeuse et déliquescente qui brûlait sur une lame de platine avec une flamme fuligineuse, en laissant un résidu de platine métallique. Pour constater l'identité de cette combinaison avec celle de Zeise, l'auteur a ajouté du chlorure de potassium à la solution et a obtenu ainsi une bouillie cristalline d'un jaune rougeâtre, soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse, soumise à l'évaporation, a donné d'abord des aiguilles rouges de chlorure platinoso-potassique, puis des cristaux jaunes tout à fait semblables à ceux décrits par Zeise et qui renferment

$$C^2H^4PtCl^2, KCl + H^2O \ [1].$$

La solution de ce sel donne par l'ammoniaque un précipité floconneux jaune; portée à l'ébullition, elle donne du platine métallique.

Le chlorure platineux $PtCl^2$ est une combinaison non saturée; traité par C^2H^4 diatomique, il s'y combine, et le composé formé peut donner un sel double avec le chlorure de platine. Dans le chlorure platinoso-potassique K^2PtCl^4, on peut supposer que deux atomicités du platine sont saturées par KCl et que le groupe $PtCl^2KCl$ est uni à une autre molécule KCl à l'état de sel double; ce qui tend à le prouver, c'est que cette combinaison ne peut pas s'unir à l'éthylène, circonstance qui semble indiquer que les affinités du platine y sont satisfaites.

---

[1] $C = 12$; $O = 16$; $Pt = 197,4$.

Quant à la formation de la combinaison éthylénique par l'alcool et le bichlorure de platine, elle a lieu très-probablement suivant l'équation

$$PtCl^4 + 2C^2H^6O = C^2H^4, PtCl^2 + C^2H^4O + H^2O + 2HCl.$$

Zeise avait déjà mentionné l'odeur d'aldéhyde qui se manifeste dans cette réaction; l'auteur a constaté la formation de ce corps d'une manière certaine. La mise en liberté du platine métallique est due à une action secondaire, et il ne faut pas s'en étonner quand on songe à la puissance réductrice de l'aldéhyde.

Il était intéressant de s'assurer si les homologues de l'éthylène pourraient aussi se combiner au chlorure platineux. Comme on ne connaît pas le méthylène à l'état de liberté, l'auteur a cherché à obtenir la combinaison platino-méthylénique, d'après la méthode de Zeise, en traitant l'alcool méthylique par le chlorure platinique. Ce dernier est bien réduit à l'état de protochlorure, mais il ne se forme pas de composé méthylénique.

Lorsqu'on fait agir le propylène, préparé par l'action de la potasse sur l'iodure d'allyle, sur le chlorure platineux dissous dans l'acide chlorhydrique, on remarque les mêmes phénomènes qu'avec l'éthylène. La solution, saturée de propylène, a été additionnée de chlorure de potassium et évaporée doucement. Il se forme d'abord des cristaux de chloroplatinite de potassium, puis des aiguilles jaunes qui, soumises à une nouvelle cristallisation, fournissent des cristaux tabulaires isomorphes avec la combinaison éthylénique et présentant les mêmes caractères. La solution de ce sel donne par l'ammoniaque un précipité floconneux jaune. Par l'ébullition, elle se décompose en donnant une poudre noire de platine métallique, etc. Ces cristaux ont pour composition

$$PtCl^2, C^3H^6, KCl + H^2O.$$

Pour produire la combinaison amylénique correspondante, on a fait chauffer au bain-marie, dans un vase fermé, de l'amylène avec du chlorure platineux en solution chlorhydrique dans l'alcool; la combinaison s'est accomplie, et l'auteur a obtenu un sel cristallisé en ajoutant du chlorure de potassium à la liqueur. Seulement ce composé est très-instable. M. Bimbaum a cherché ensuite à l'obtenir

en faisant agir le tétrachlorure de platine sur l'alcool amylique dans un appareil distillatoire. Le liquide distillé était acide et renfermait de l'hydrure de valéryle, comme c'était présumable; le résidu renfermait du platine réduit et une liqueur limpide brun-foncé. En agitant ce liquide avec une solution de chlorure de potassium, il s'est séparé du chloroplatinite de potassium, et il s'est formé, à la surface de séparation des deux solutions, un précipité ressemblant à l'iodure de plomb. Ce composé, que l'auteur n'a pu obtenir en cristaux plus volumineux, renferme $PtCl^2, C^5H^{10}, KCl + H^2O$ et possède les caractères de la combinaison éthylénique.

L'auteur n'a réussi ni à combiner le protochlorure de platine avec l'oxyde de carbone, ni à obtenir avec le chorure stanneux des composés analogues aux précédents.

Sur la préparation des acides glycolamidiques par l'acide monochloracétique; par M. W. Heintz (1).

On réussit le plus aisément à préparer les acides glycolamidiques en distribuant de l'acide monochloracétique dans trois ballons spacieux, le dissolvant dans l'eau, sursaturant une des portions par un grand excès d'ammoniaque, et traitant les autres par une quantité modérée de cet alcali. On porte à l'ébullition la première portion en faisant passer les vapeurs dans un réfrigérant ascendant et de là dans une des autres portions; après plusieurs heures, on remplace le premier ballon par le second et on fait barbotter l'ammoniaque dans le troisième, puis on porte ce dernier à l'ébullition en mettant le premier à la suite du réfrigérant, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que chacune des trois portions ait subi une ébullition de dix à douze heures. On constate que tout l'acide monochloracétique est transformé, en précipitant le chlore par le nitrate d'argent et en s'assurant si une ébullition avec de la potasse donne encore du chlorure de potassium. On mélange alors le contenu des trois ballons, on sépare le sel ammoniac par cristallisation et l'on ajoute, par petites portions, de l'acide chlorhydrique concentré à la liqueur sirupeuse, d'où il

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 49; janvier 1868.

se dépose peu à peu un précipité d'acide triglycolamidique qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser, après décoloration par le charbon. On réunit les eaux mères et les eaux de lavage : elles sont acides, car elles renferment de l'acide diglycolamidique. Pour séparer ce dernier, on neutralise par l'ammoniaque, on sépare par cristallisation le sel ammoniac nouvellement formé et l'on évapore l'eau mère à sec, après y avoir ajouté du carbonate de zinc précipité; quand l'addition d'eau bouillante et de carbonate de zinc ne dégage plus d'ammoniaque, on filtre et on lave le précipité pour le décomposer ensuite, après l'avoir délayé dans beaucoup d'eau, par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur séparée du diglycolamidate de zinc renferme du chlorure de zinc et du glycocolle; on la sursature par l'ammoniaque, on la fait bouillir et on la précipite par du sulfure d'ammonium; après le refroidissement, on filtre le sulfure de zinc et on le lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium. On évapore ensuite à sec, au bain-marie, la liqueur filtrée en y ajoutant de la litharge humide ($1\frac{1}{2}$ partie pour 1 partie d'acide monochloracétique employé); on reprend le résidu par de l'eau bouillante et on filtre après refroidissement. On débarrasse la liqueur filtrée, par l'hydrogène sulfuré, du plomb qu'elle renferme, on filtre et l'on abandonne à cristallisation en ajoutant un peu d'ammoniaque et d'alcool. On obtient ainsi du glycocolle qu'on purifie par cristallisation.

Si l'on veut également obtenir l'acide glycolique qui se forme en petite quantité, il faut le chercher dans le résidu plombique.

Sur l'aldéhyde méthylique; par M. W. Hofmann [1].

L'existence de l'aldéhyde méthylique présente un grand intérêt, ce corps étant l'aldéhyde du groupe monocarboné. Jusqu'à présent ce composé n'était pas connu. On obtient un corps doué des propriétés que doit posséder cette aldéhyde en dirigeant sur une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 357; mars 1868.

spirale de platine un courant d'air mélangé de vapeurs d'esprit de bois.

Un flacon tubulé, de 2 litres de capacité, reçoit de l'alcool méthylique légèrement chauffé, sur une hauteur de 5 centimètres environ; l'une des tubulures porte un tube qui descend près de la surface du liquide; la seconde tubulure reçoit un bouchon qui porte une spirale de platine, plongeant également jusqu'à la surface de l'alcool; la troisième tubulure, enfin, communique avec un réfrigérant de Liebig terminé par un récipient tubulé. Ce dernier est relié par une série de flacons laveurs à un aspirateur destiné à faire passer un courant d'air à travers l'appareil. Quand tout est disposé, on chauffe la spirale de platine au rouge et on la plonge dans le flacon au-dessus de l'alcool, en même temps qu'on fait passer de l'air. Il se développe aussitôt des vapeurs qui irritent fortement les yeux, et il se condense des gouttes liquides dans le récipient. En réglant bien l'accès de l'air, l'opération peut se continuer longtemps sans que la spirale se refroidisse, et l'on peut recueillir ainsi facilement de 50 à 100 grammes de liquide.

On peut remplacer l'aspirateur par un soufflet, par exemple celui de la lampe d'émailleur.

Le liquide qui se condense possède les propriétés d'une aldéhyde: additionné d'ammoniaque, il réduit facilement le nitrate d'argent en donnant un miroir métallique. Dans cette réduction, l'aldéhyde se transforme d'abord en acide formique, qui, lui-même, donne de l'eau et de l'acide carbonique. Le degagement de ce gaz est très-caractéristique pour l'aldéhyde méthylique. Lorsqu'on chauffe le liquide condensé avec de la potasse, il se trouble, jaunit et laisse déposer des gouttelettes oléagineuses brunes dont l'odeur rappelle celle de la résine d'aldéhyde.

L'auteur n'a pas encore pu séparer l'aldéhyde méthylique de l'alcool qui l'accompagne; cette séparation doit présenter des difficultés, en raison de la grande volatilité de cette aldéhyde; il a dû se contenter pour le moment de chercher à l'engager dans une combinaison stable et se prêtant à l'analyse. Si l'on dirige dans le liquide condensé un courant d'hydrogène sulfuré, il se sépare bientôt des gouttes huileuses, d'une odeur alliacée, qui finissent par se réunir. Lorsqu'on mélange ensuite ce liquide avec

la moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, il s'éclaircit et se prend par le refroidissement en une masse cristalline feutrée, d'une blancheur éclatante, fusible à 218 degrés et volatile sans décomposition. Peu soluble dans l'eau bouillante, ce produit se dissout un peu dans l'alcool, et encore mieux dans l'éther; on peut cependant le faire cristalliser dans l'eau bouillante. Ainsi purifié, il a été soumis à l'analyse qui a conduit, comme on pouvait s'y attendre, à la formule de la sulfadéhyde méthylique, CH^2S (¹).

M. Aimé Girard a décrit, il y a quelques années, un corps de même composition et dont les propriétés paraissent peu différentes. Il l'a obtenu en traitant le sulfure de carbone par l'hydrogène naissant; mais ce corps n'a pas encore été envisagé comme le dérivé d'une aldéhyde. Enfin, M. Husemann a obtenu un corps ayant probablement la même composition par l'action du sulfure de sodium sur l'iodure de méthylène.

Faits pour servir à l'histoire des carbures d'hydrogène de la série C^nH^{2n+2}; par M. C. Schorlemmer (²).

I. *Diisopropyle* C^6H^{14} (³). — L'iodure d'isopropyle n'est attaqué par le sodium ni à froid ni à chaud, mais la réaction s'établit si l'on ajoute de l'éther pur. Les produits sont : 1° du propylène absorbable par le brome; 2° un carbure d'hydrogène gazeux, non absorbable par le brome, probablement de l'hydrure de propyle; 3° un carbure d'hydrogène liquide, le diisopropyle C^6H^{14}.

L'auteur a obtenu le meilleur rendement en remplissant à moitié un ballon avec de l'iodure d'isopropyle, ajoutant le sodium et versant sur le tout une couche d'éther. La réaction commence immédiatement à la surface de séparation des deux liquides, et se continue tranquillement. Quelquefois il est nécessaire de chauffer à la fin.

(¹) $C = 16$; $H = 1$; $S = 32$.

(²) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 184 (nouvelle série, t. LXVIII); novembre 1867.

(³) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

La réaction terminée, on distille : ce qui passe entre 50 et 70 degrés est principalement du diisopropyle. Il est mélangé avec de l'éther, avec de l'iodure d'isopropyle non-décomposé, quelquefois avec du diallyle, dans le cas où l'iodure d'isopropyle renfermait de l'iodure d'allyle. Pour enlever ces impuretés, on agite le liquide à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré; on distille et on traite le produit par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; on lave, et après avoir déshydraté sur le chlorure de calcium, on distille sur du potassium.

Le diisopropyle est un liquide incolore mobile, bouillant à 58 degrés. Par son odeur faiblement éthérée il ne se distingue pas de l'hydrure d'hexyle. Sa densité est égale à 0,6769 à 10 degrés, à 0,6701 à 17°,5, à 0,6569 à 29 degrés.

L'auteur exprime la constitution du diisopropyle par la formule

$$C^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ H \\ \hline CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{array} \right.$$

Ce carbure d'hydrogène est facilement attaqué par le chlore. L'auteur a obtenu ainsi le chlorure $C^6H^{13}Cl$, liquide incolore, bouillant à 122 degrés. (Le chlorure d'hexyle provenant de l'hydrure d'hexyle bout à 125 degrés.) La densité de ce chlorure a été trouvée égale à 0,8943 à 14 degrés, à 0,8874 à 22 degrés, à 0,8759 à 34 degrés.

Lorsqu'on dissout de l'iode dans le diisopropyle et qu'on y dirige ensuite un courant de chlore, il ne se forme pas une trace du composé monochloré; on obtient alors comme produit principal du diisopropyle bichloré $C^6H^{12}Cl^2$. Ce corps se présente sous forme de petits cristaux incolores, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, qui se vaporisent rapidement à l'air et possèdent une odeur de camphre. Chauffés dans un tube ouvert, ils se subliment sans fondre vers 160 degrés.

Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate

de potasse, le diisopropyle s'oxyde, et les produits de cette oxydation sont l'acide carbonique et l'acide acétique.

Amyl-isopropyle C^8H^{18}. — Le sodium réagit énergiquement sur un mélange d'iodure d'amyle et d'iodure d'isopropyle additionné d'éther. Les produits de la réaction sont le propylène et probablement l'hydrure de propyle, le diisopropyle, le diamyle et l'amyl-isopropyle. Ce dernier corps est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur faible, bouillant entre 109 et 110 degrés. Sa densité à 16°,5 est = 0,6980; à 49 degrés, elle est = 0,6712.

Sa constitution peut être exprimée par la formule

$$C\left\{\begin{array}{l} H \\ CH^3 \\ CH^3 \\ C^5H^{11} \end{array}\right.$$

Ce corps possède la même densité et le même point d'ébullition que le dibutyle. L'auteur regarde les deux carbures d'hydrogène comme identiques. M. Erlenmeyer a envisagé, comme on sait, l'alcool butylique de fermentation comme de l'alcool méthylique dans lequel un atome d'hydrogène du groupe méthylique serait remplacé par de l'isopropyle, et l'alcool amylique de fermentation comme de l'alcool éthylique dans lequel un atome d'hydrogène du radical éthyle serait remplacé par de l'isopropyle. En admettant cette hypothèse comme exacte, on s'expliquerait aisément l'identité de l'amyl-isopropyle et du dibutyle, et on peut la représenter par les formules suivantes :

$$\begin{array}{rc}
\text{Amyle}\left\{\begin{array}{c} CH^3\;CH^3 \\ \backslash\;\;/ \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\right. \\
 & | \\
\text{Isopropyle}\left\{\begin{array}{c} CH \\ /\;\;\backslash \\ CH^3\;CH^3 \end{array}\right.
\end{array}
\qquad
\begin{array}{rc}
\text{Butyle}\left\{\begin{array}{c} CH^3\;CH^3 \\ \backslash\;\;/ \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\right. \\
 & | \\
\text{Butyle}\left\{\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH \\ /\;\;\backslash \\ CH^3\;CH^3 \end{array}\right.
\end{array}$$

Le chlore attaque facilement l'amyl-isopropyle, même à froid, et

l'on obtient, comme premier produit, le chlorure $C^8H^{17}Cl$, liquide incolore, bouillant à 165 degrés, doué d'une odeur faible d'oranges et possédant la plus grande analogie avec le chlorure d'octyle, lequel bout à 172 degrés. Sa densité à 10 degrés est = 0,8834; à 36 degrés, elle est = 0,8617.

En présence de l'iode le chlore forme avec l'amyl-isopropyle une série de produits de substitution qu'il est impossible de séparer les uns des autres.

Oxydé par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, ce carbure d'hydrogène donne de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

Sur le sulfhydrate de xylyle ou sulfoxenol; par M. H. Yssel de Schepper (1).

Lorsqu'on traite par le zinc et l'acide sulfurique le chlorure phénylsulfureux, $C^6H^5SO^2, Cl$, il se forme, comme on sait, du sulfophénol, C^6H^6S. En soumettant au même traitement le chlorure xylylsulfureux, $C^8H^9SO^2, Cl$, l'auteur a obtenu le phénol sulfuré, $C^8H^{10}S$, correspondant au xénol, $C^8H^{10}O$.

Pour préparer le chlorure de l'acide xylylsulfureux (acide xylolsulfurique), on mèle du xylylsulfite de sodium bien sec, par petites portions et en parties égales, avec du perchlorure de phosphore. La masse liquéfiée est versée dans l'eau, qui laisse déposer le chlorure xylylsulfureux sous forme d'une huile jaunâtre.

Pour le convertir en sulfoxénol, on le verse dans un grand matras où l'on a placé du zinc et de l'acide sulfurique étendu. On chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie. On distille ensuite sur du zinc et de l'acide sulfurique et l'on sépare le corps oléagineux qui a passé avec l'eau. On le déshydrate et on le distille. Presque tout passe à 213 degrés. C'est du sulfoxénol.

Ce corps est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur désagréable et persistante. Il bout sans altération à 213 degrés. Sa

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 257 (nouvelle série, t. LXVIII); décembre 1867.

densité à 13 degrés est égale à 1,036. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ SO^2Cl \end{matrix} \right. + H^6 = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ SH \end{matrix} \right. + HCl + 2H^2O.$$

L'auteur décrit divers sels du sulfoxénol. L'oxyde mercurique réagit énergiquement sur ce corps. En épuisant la masse par l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement de la solution des paillettes cristallines, soyeuses, d'un blanc de neige, qui constituent la combinaison mercurique du sulfoxénol $(C^8H^9S)^2Hg$ (1). La combinaison plombique $(C^8H^9S)^2Pb$ se précipite lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de sulfoxénol et d'acétate de plomb. C'est un beau précipité jaunâtre. Le sodium se dissout dans le sulfoxénol avec un vif dégagement d'hydrogène. Il se forme un corps blanc cristallisé, C^8H^9NaS, qu'on peut obtenir pur en le dissolvant dans l'alcool.

Xylène chloré, chlorure de tolyle et dérivés; par M. A. Volrath (2).

Lorsqu'on soumet le xylène à l'action du chlore, on obtient, comme avec le toluène, deux corps chlorés, C^8H^9Cl, isomériques l'un avec l'autre, suivant qu'on fait agir le chlore à la température de l'ébullition, ou en présence de l'iode, à la température ordinaire.

Chlorure de tolyle, $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$. — On l'obtient en dirigeant un courant de chlore dans du xylène, chauffé à l'ébullition. Ce corps, qui bout à 193 degrés, est identique avec l'éther chlorhydrique de l'alcool tolylique obtenu par M. Cannizzaro. Sous l'influence des agents oxydants, il se convertit en acide toluique, $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} \right.$.

---

(1) Hg = 200; C = 12; H = 1; S = 32.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 261 (nouvelle série, t. LXVIII); décembre 1867.

En chauffant le chlorure de tolyle avec une solution alcoolique d'acétate de potasse ou en le faisant réagir sur l'acétate d'argent, on obtient de l'acétate de tolyle, $C^8H^9(C^2H^3O^2)$, sous forme d'un liquide doué d'une odeur agréable de pommes et bouillant à 226 degrés.

Ditolyle, $\left[C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2 \end{cases}\right]^2$. — Obtenu par l'action du sodium sur le chlorure de tolyle. C'est un liquide oléagineux, épais, bouillant à 296 degrés.

Tolyl-mercaptan, $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2SH \end{cases}$. — Liquide doué d'une odeur désagréable, obtenu par l'action du chlorure de tolyle sur une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. Il précipite les solutions alcooliques d'acétate de plomb ou de sublimé.

Acide alpha-xylylique, $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2.CO^2H \end{cases}$. — Ce corps se forme par l'action de la potasse bouillante sur le cyanure de tolyle. On obtient ce dernier en faisant bouillir le chlorure de tolyle avec du cyanure de potassium et de l'alcool.

L'acide alpha-xylylique, $C^9H^{10}O^2$, se sépare par le refroidissement lent de sa solution aqueuse en magnifiques aiguilles larges, brillantes, soyeuses. Il fond à 42 degrés. Il se dissout facilement dans l'eau. Son sel de calcium $(C^9H^9O^2)^2Ca + 4H^2O$ cristallise en aiguilles groupées en aigrettes. Son sel d'argent $C^9H^9AgO^2$ est un précipité blanc gélatineux.

Xylène monochloré, $C^6H^3Cl(CH^3)^2$. — Préparé par l'action du chlore sur le xylène, en présence de l'iode. Point d'ébullition, 183 à 184 degrés. Sans action sur le cyanure de potassium, le sulfhydrate de potassium, le sulfure de potassium.

Acide parachlorotoluique, $C^6H^3Cl \begin{cases} CH^3 \\ COOH \end{cases}$. — On le prépare en faisant bouillir le xylol monochloré avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

On ajoute de l'eau au mélange et on distille pour séparer le xylène monochloré non attaqué. On filtre le résidu ; on traite la partie insoluble par une lessive de soude bouillante; on dissout le sel de soude dans l'alcool; on précipite la solution alcoolique

par l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser l'acide dans une grande quantité d'eau. L'acide parachlorotoluique, $C^8H^7ClO^2$, ainsi purifié, fond à 203 degrés. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il est isomérique avec l'acide chlorotoluique et est à cet acide ce que l'acide chlorodracylique est à l'acide chlorobenzoïque.

Sur l'éthylbenzine et sur la diéthylbenzine; par MM. R. Fittig et I. König (1).

Pour préparer par synthèse les carbures d'hydrogène aromatiques, selon le procédé indiqué par MM. Fittig et Tollens, il est nécessaire d'employer quelques précautions. D'abord il est indispensable d'étendre avec de l'éther le mélange des carbures bromés qu'on traite par le sodium, et l'éther doit être absolument anhydre.

Pour préparer l'éthylbenzine, on opère comme il suit.

On introduit du sodium coupé en morceaux minces dans de l'éther soigneusement déshydraté par le chlorure de calcium et refroidi; on attend que le dégagement d'hydrogène ait cessé, puis on refroidit à zéro et on ajoute le mélange de benzine bromée et de bromure d'éthyle, préalablement déshydraté avec soin. Il est avantageux d'employer un léger excès (de $\frac{1}{4}$ environ) de bromure d'éthyle et un excès de sodium (les $\frac{3}{2}$ de la quantité théorique). La réaction commence bientôt d'elle-même, et il convient d'attendre qu'il en soit ainsi, sans enlever le vase du bain d'eau glacée où il doit rester pendant toute la durée de la réaction qui donne lieu à un dégagement de chaleur. Le rendement est d'autant plus considérable que la réaction s'est accomplie plus tranquillement. Lorsqu'elle est terminée, on distille d'abord l'éther au bain-marie, puis le carbure d'hydrogène à feu nu.

L'éthylbenzine ainsi obtenue bout à 134 degrés et possède à 22°,5 une densité de 0,8664.

L'acide nitrique étendu la convertit par une longue ébullition en acide benzoïque.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 277 (nouvelle série, t. LXVIII); décembre 1867.

Lorsqu'on y ajoute du brome, en ayant soin de refroidir fortement, on la convertit en un composé monobromé qui bout à 199 degrés et qui possède à 13°,5 une densité de 1,34. L'éthylbenzine monobromée est facilement oxydée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Elle se convertit en acide *parabromobenzoïque* (bromodracylique), $C^7H^5BrO^2$. Cet acide se dépose en petites aiguilles du sein de l'éther, en lames de l'eau bouillante. Il est identique avec l'acide qu'on obtient par l'oxydation du toluène bromé.

Diéthylbenzine, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$. — On a préparé ce carbure d'hydrogène en faisant réagir le sodium sur un mélange d'éthylbenzine monobromée et de bromure d'éthyle, en observant les précautions qui ont été décrites plus haut.

L'hydrocarbure purifié est un liquide incolore, d'une odeur très-agréable. Il bout d'une manière constante de 178 à 179 degrés. Sa densité à 15 degrés a été trouvée égale à 0,8707. L'acide nitrique fumant le convertit en un dérivé nitrogéné. Par une ébullition prolongée, il parait se former un acide organique cristallisable.

La diéthylbenzine se dissout aisément dans l'acide sulfurique fumant avec formation d'acide diéthylbenzolsulfurique (diéthylphénylsulfureux) $C^{10}H^{14}SO^3$. A l'état libre, cet acide est très-soluble dans l'eau et cristallise en lamelles incolores ou en mamelons. Son sel de potassium cristallise en aiguilles fines.

Lorsqu'on la chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique, la diéthylbenzine se convertit en acide téréphtalique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 12\,O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right. + 2\,CO^2 + 4\,H^2O.$$

Par une longue ébullition avec l'acide nitrique étendu, la diéthylbenzine se convertit en un acide isomérique avec l'acide xylylique et que les auteurs nomment éthylbenzoïque. Il ne se produit pas d'acide toluique.

On sait que le cymène donne par oxydation, soit de l'acide

toluique, soit de l'acide téréphtalique, circonstance qui avait conduit à l'envisager comme la propylméthylbenzine, le groupe propyle se convertissant par oxydation en CO^2H qui reste attaché au noyau benzique, et le groupe méthyle demeurant intact ou se convertissant de même en CO^2H. Dans le premier cas l'acide formé par oxydation est l'acide toluique, dans le second l'acide téréphtalique.

L'oxydation de la diéthylbenzine ne donnant pas d'acide toluique, on peut conclure avec certitude que le cymène de l'essence de camomille romaine n'est pas la diéthylbenzine mais son isomère, la méthylpropylbenzine.

Pour préparer l'acide éthylbenzoïque il convient de faire bouillir l'éthylbenzine avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,39 mélangée de deux fois et demie son volume d'eau. L'oxydation terminée, on étend de beaucoup d'eau et on fait bouillir pendant longtemps de manière à volatiliser l'acide qui s'est formé et qui reste suspendu dans le liquide distillé.

A l'état de pureté, l'acide éthylbenzoïque offre beaucoup d'analogie avec l'acide benzoïque. Il cristallise du sein de sa solution aqueuse en aiguilles incolores et brillantes. Lorsqu'on le fait bouillir avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il fond en une huile incolore. Très-peu soluble dans l'eau froide, il se dissout plus facilement dans l'eau bouillante; mais il est beaucoup moins soluble que l'acide benzoïque. Il est très-soluble dans l'alcool, qui le laisse cristalliser en petits prismes. Il fond de 110 à 111 degrés. Il se sublime sans altération à une basse température.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^9H^{10}O^2 = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO^2H \\ C^2H^5 \end{array} \right. .$$

L'auteur décrit plusieurs sels de ce nouvel acide :

Éthylbenzoate de baryum, $(C^9H^9O^2)^2Ba + 2H^2O$, lamelles fines, solubles dans l'eau.

Éthylbenzoate de calcium, $(C^9H^9O^2)^2Ca + 4H^2O$, aiguilles incolores et brillantes, groupées en grandes aigrettes, solubles dans l'eau.

Éthylbenzoate de cuivre, $(C^9H^9O^2)^2Cu$, précipité bleu clair entièrement insoluble dans l'eau.

Éthylbenzoate d'argent, $C^9H^9O^2Ag$, précipité blanc qui se dissout dans une grande quantité d'eau et qui s'en sépare sous forme de fines aiguilles.

La formation de l'acide éthylbenzoïque démontre que l'acide nitrique étendu n'attaque qu'un seul des deux groupes alcooliques combinés au noyau benzique, fait qui se vérifie aussi pour l'oxydation de la diméthylbenzine :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Xylène.}} + 3O = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Acide toluique.}} + H^2O;$$

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Diéthylbenzine.}} + 6O = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Acide éthylbenzoique.}} + CO^2 + 2H^2O.$$

Par l'oxydation complète, l'acide éthylbenzoïque se convertit en acide téréphtalique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 6O = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide téréphtalique.}} + CO^2 + 2H^2O.$$

Sur le nitroxylène, la xylidine et ses dérivés; par M. Beilstein (1).

Le nitroxylène, $C^8H^9(AzO^2)$ (2), formé par l'action de l'acide nitrique fumant sur le xylène est souvent mêlé avec des produits nitrogénés supérieurs. On l'en débarrasse en le distillant dans un

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 271 (nouvelle série, t. LXVIII); décembre 1867.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

courant de vapeur d'eau. Il bout à 240 degrés. Il se combine, d'après M. Yssel de Schepper, avec l'acide sulfurique en formant un acide, $C^8H^9(AzO^2)SO^3$ (nitroxylolsulfurique), dont le sel de calcium, $[C^8H^8(AzO^2)SO^3)]^2Ca + 3H^2O$, forme de beaux cristaux jaunes.

La *xylidine*, $C^8H^{11}Az$, a été obtenue par M. G. Deumelandt par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le nitroxylène. Par le refroidissement le tout se prend en une masse de cristaux qui sont une combinaison de chlorhydrate de xylidine et de chlorure stanneux, $C^8H^{11}Az.HCl + SnCl^2$. En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient le chlorhydrate de xylidine qui se dépose en aiguilles blanches et fines, par le refroidissement de sa solution aqueuse.

La xylidine libre s'obtient par distillation du chlorhydrate avec la soude sèche. L'auteur recommande pour sa préparation le procédé de M. Béchamp : réduction de 1 partie de nitroxylène avec 1, 2 partie de limaille de fer et 1 partie d'acide acétique. La réaction terminée, on distille le tout dans un alambic en cuivre avec un excès de soude caustique. La xylidine passe avec les vapeurs aqueuses; on la purifie par distillation.

C'est un liquide incolore, bouillant à 215 degrés, et qui brunit à l'air. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il ne se colore pas par l'action du chlorure de chaux. Le nitrate de xylidine cristallise en lamelles blanches soyeuses, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Le sulfate cristallise en aiguilles rougeâtres très-solubles dans l'eau. Lorsqu'on chauffe le sulfate avec de l'acide sulfurique en excès, jusqu'à ce qu'une partie de l'acide soit évaporée, il se forme un acide xylidine-sulfurique peu soluble dans l'eau. L'oxalate de xylidine ressemble au sulfate.

M. E. Luhmann a préparé le *dinitroxylène*, $C^8H^8(AzO^2)^2$, qui se convertit en *nitroxylidine*, $C^8H^8(AzH^2)(AzO^2)$, lorsqu'on traite sa solution alcoolique par l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique. Cette base cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 130 degrés, et qui se subliment sans altération à une plus haute température.

Lorsqu'on traite le dinitroxylène par l'étain et l'acide chlorhydrique, les deux groupes AzO^2 sont échangés contre deux

groupes AzH^2, et l'on obtient la xylène-diamine, $C^8H^8(AzH^2)^2$. La base libre peut être sublimée en aiguilles fines.

Le *trinitroxylène*, $C^8H^7(AzO^2)^3$, prend naissance lorsqu'on fait bouillir le xylène avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Il cristallise en petites aiguilles blanches.

Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que le composé dinitré. Point de fusion : 177 degrés. L'hydrogène sulfuré le réduit en dinitroxylidine, $C^8H^7(AzO^2)^2(AzH^2)$, et en nitroxylène-diamine, $C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)^2$. L'acide chlorhydrique et l'étain le convertissent en triamidoxylène, $C^8H^7(AzH^2)^3$.

Transformation de l'alcool méthylique en alcool éthylique; par M. A. Siersch (¹).

Cette transformation a été réalisée à l'aide du cyanure de méthyle, qu'on a converti en éthylamine selon le procédé de M. Mendius. L'éthylamine ayant été combinée avec l'acide nitreux, on a fait bouillir le nitrite ainsi obtenu; il s'est formé ainsi de l'alcool.

Le cyanure de méthyle a été préparé par distillation du sulfométhylate de potassium avec du cyanure de potassium. Son point d'ébullition est situé de 77 à 78 degrés.

L'alcool obtenu par la décomposition du nitrite d'éthylamine n'a pas été obtenu à l'état de pureté.. Il possédait la composition et les propriétés d'un mélange d'alcool et d'esprit de bois, ce dernier, régéneré sans doute par la décomposition du nitrite obtenu avec le cyanure de méthyle (²).

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 42 (nouvelle série, t. LXIX); janvier 1868.

(²) Le cyanure de méthyle employé par l'auteur renfermait sans doute la méthylcarbylamine de M. Gautier. Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et du zinc, ce produit a donné, non de l'éthylamine, mais de l'acide formique et de la méthylamine, selon la réaction récemment décrite par M. Gautier. A. W.

Sur l'alcool méthylique artificiel; par M. E. Linnemann (1).

L'auteur a préparé l'esprit de bois avec l'acide cyanhydrique. Ce dernier a été converti d'abord en méthylamine à l'aide de l'hydrogène naissant, selon le procédé de M. Mendius. Le chlorhydrate de méthylamine a été converti en nitrite par double décomposition avec le nitrite d'argent, et le nitrite de méthylamine a été décomposé en employant les précautions indiquées dans un précédent Mémoire.

L'alcool méthylique ainsi obtenu a été purifié par distillation fractionnée après avoir été rectifié sur le carbonate de potasse. C'est un liquide très-mobile, doué d'une odeur alcoolique faible, rappelant à peine celle de l'esprit de bois. Il bout de 66 à 66°,5 sous la pression de $0^m,734$. Le point d'ébullition corrigé est de 67°,1 pour la pression normale. La densité à + 21° a été trouvée égale à 0,8574.

Il a donné un iodure bouillant à 42°,5 sous la pression de $0^m,738$, et présentant à + 25 degrés une densité de 2,269.

Décomposition du camphre par le chlorure de zinc fondu; par MM. R. Fittig, A. Köbrich et T. Jilke (2).

En traitant le camphre par l'acide phosphorique anhydre et par le chlorure de zinc, MM. Dumas, Delalande et Gerhardt ont obtenu un carbure d'hydrogène, $G^{10}H^{14}$, que Gerhardt et Cahours ont considéré comme identique avec le cymène contenu dans l'essence de camomille romaine. Cette identité n'ayant pas été démontrée par des expériences décisives, les auteurs ont repris l'étude de cette question.

Il semblait, d'après les expériences de Gerhardt, que l'action des réactifs déshydratants sur le camphre dût être représentée

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 38 (nouvelle série, t. LXIX); janvier 1868.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 129 (nouvelle série, t. LXIX); février 1868.

par l'équation

$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^{2}O.$$

Il n'en est pas ainsi : la réaction est très-compliquée et donne naissance à de nombreux carbures d'hydrogène, dont quelques-uns possèdent un point d'ébullition si rapproché de celui du cymène, que les auteurs n'ont pas réussi à préparer ce dernier dans un état de pureté parfaite.

Pour décomposer le camphre, ils ont suivi le procédé de Gerhardt. Dans une cornue tubulée, garnie d'un lut d'argile, du chlorure de zinc a été chauffé jusqu'au point de fusion, puis le camphre a été introduit par fragments par la tubulure. Le liquide passé à la distillation a été traité de nouveau, et à deux reprises, par le chlorure de zinc. Le produit de la dernière opération a été déshydraté par le chlorure de calcium, puis distillé. Il a commencé à bouillir au-dessous de 100 degrés, puis la température s'est élevée graduellement jusqu'au-dessus de 200. Ce qui a passé entre 170 et 180 degrés formait à peine le quart du produit total. Ayant séparé par distillation fractionnée les liquides formés dans la réaction, les auteurs ont obtenu et examiné les produits suivants :

1° *Produit distillant au-dessous de* 100 *degrés.* — Il paraît renfermer de l'acétone et peut-être de la benzine.

2° *Produit distillant de* 108 *à* 112 *degrés.* — Il renferme du toluène, qui a passé de 110 à 112 degrés, après rectification sur le sodium. Son identité avec le toluène a été démontrée par sa tranformation en acide benzoïque sous l'influence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu.

3° *Produit passant de* 138 *à* 143 *degrés.* — On en a isolé une assez grande quantité de xylène passant de 138 à 140 degrés. L'identité de ce produit avec le xylène du goudron de houille a été constatée par la tranformation du produit en trinitroxylène, $C^{8}H^{7}(AzO^{2})^{3}$, fusible à 177 degrés. Par l'oxydation au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, le xylène obtenu a été converti en un acide identique avec l'acide téréphtalique, $C^{8}H^{6}O^{4}$.

4° *Produit passant de* 164 *à* 167 *degrés.* — Une portion de ce

produit a été mélangée à froid avec du brome en excès. Au bout de quelque temps, l'excès de brome a été enlevé avec de la soude et de l'eau. On a obtenu un corps presque solide, qu'il a été facile de purifier par expression et cristallisation dans l'alcool. Il était peu soluble dans ce liquide, assez soluble dans la benzine, et se déposait, des deux liquides, en longues aiguilles fusibles de 224 à 225 degrés et pouvant être sublimées sans altération. Ce corps, dont la composition est représentée par la formule $\mathrm{C^9H^9Br^3}$, est le dérivé tribromé du pseudocumène $\mathrm{C^9H^{12}}$, qui est contenu dans le goudron de houille. On n'a pas réussi à préparer avec l'hydrocarbure provenant du camphre le composé monobromé $\mathrm{C^9H^{11}Br}$. Mais, ayant préparé le dérivé tribromé avec le pseudocumène retiré du goudron de houille et bouillant de 166 à 167 degrés, les auteurs ont pu constater l'identité parfaite de ce produit avec celui dérivant de l'hydrocarbure du camphre.

Au reste, ils sont d'avis que le carbure retiré du goudron de houille et bouillant de 166 à 167 degrés n'est pas du pseudocumène pur, mais bien un mélange; car, soumis à l'action du brome, il ne se transforme que partiellement en composé monobromé solide, une autre portion formant avec le brome un dérivé monobromé liquide qui ne se solidifie qu'au-dessous de zéro. Le pseudocumène monobromé solide, $\mathrm{C^9H^{11}Br}$, a pu être converti par l'action du brome en un tribromure, $\mathrm{C^9H^9Br^3}$, identique avec le dérivé tribromé provenant de l'hydrocarbure du camphre, expérience qui ne laisse aucun doute sur l'identité de cet hydrocarbure (point d'ébullition 164-167 degrés) avec le pseudocumène. En traitant ce même hydrocarbure avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, on a obtenu le pseudocumène trinitré, $\mathrm{C^9H^9(AzO^2)^3}$, corps solide, fusible à 230 degrés, cristallisant en aiguilles fines, incolores, du sein de l'alcool bouillant où il est peu soluble.

5° *Produit passant de* 173 *à* 176 *degrés*. — Les analyses de ce produit répondent à la formule $\mathrm{C^{10}H^{14}}$ du cymène. Mais l'expérience a démontré qu'il n'était pas pur et qu'il renfermait encore à l'état de mélange une certaine quantité de pseudocumène, circonstance qui s'est révélée par la formation du pseudo-

cumène tribromé, lorsqu'on a traité le produit à froid par le brome. Il s'est formé aussi des produits liquides d'autant plus épais qu'on avait employé un plus grand excès de brome. Les auteurs considèrent comme inexacte l'assertion de MM. Riche et Bérard, que le cymène peut former un dibromure cristallisable.

En traitant à une douce chaleur une portion de l'hydrocarbure par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré on a obtenu un produit demi-solide, dont on a pu séparer par de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'alcool, indépendamment d'une petite quantité de trinitro-pseudocumène, un produit plus soluble, qui a donné finalement des lamelles incolores nacrées, assez solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 119 degrés. L'analyse a montré que ce corps est du trinitrocymène, $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$.

L'hydrocarbure passant de 173 à 176 degrés se dissout dans l'acide sulfurique fumant à une douce chaleur. Le liquide étendu d'eau et neutralisé par le carbonate de baryte a laissé déposer par la concentration de très-belles lamelles rhombiques, très-solubles dans l'eau, qui étaient du sulfocyménate de baryum $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba$. Ce sel renferme 3 molécules d'eau de cristallisation.

Chauffé avec le bichromate de potasse [et l'acide sulfurique étendu] l'hydrocarbure dont il s'agit se convertit en acide téréphtalique. Il se forme en même temps de l'acide acétique. L'acide nitrique étendu convertit l'hydrocarbure en un mélange d'acides où domine l'acide toluique, $C^8H^8O^2$.

6° *Produit distillant de* 185 *à* 188 *degrés.* — On en a retiré un carbure d'hydrogène bouillant à 188 degrés et dont la densité à 10 degrés est = 0,887. Sa composition est exprimée par la formule $C^{11}H^{16}$. Les auteurs le nomment *laurène* (laurol). Mis en contact à froid avec du brome (3 molécules), il se convertit peu à peu en une masse solide. Purifié par compression et cristallisation dans l'alcool, ce dérivé bromé se présente sous forme de magnifiques aiguilles. C'est le tribromolaurène, $C^{11}H^{13}Br^3$. Il fond à 125 degrés. Une solution alcoolique et bouillante de potasse caustique est sans action sur ce corps.

Lorsqu'on fait bouillir le laurène pendant longtemps avec de

l'acide nitrique étendu (1 volume d'acide d'une densité de 1,4 et 2 volumes d'eau), il se convertit en un acide solide. On a purifié ce dernier en le distillant dans un courant de vapeur d'eau, le dissolvant dans le carbonate de soude, le séparant de nouveau par l'acide chlorhydrique, et le soumettant à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique pour enlever une trace d'acide nitrogéné. Le nouvel acide possède la composition $C^9H^{10}O^2$. Les auteurs le nomment *lauroxylylique*. Il est presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Il se dépose par le refroidissement de la solution aqueuse saturée sous forme d'une poudre cristalline, de la solution alcoolique en mamelons. Il fond à 155 degrés. Le point de fusion de l'acide xylylique est incertain et paraît être situé plus bas que celui de l'acide lauroxylylique, que les auteurs considèrent comme isomérique avec le premier. Ils ont préparé et analysé les sels suivants :

Lauroxylylate de baryum, $Ba(C^9H^9O^2)^2 + 4H^2O$, belles aiguilles groupées en aigrettes, solubles dans l'eau.

Lauroxylylate de calcium, $Ca(C^9H^9O^2)^2 + 4H^2O$, magnifiques groupes d'aiguilles longues et brillantes, très-solubles dans l'eau.

Lauroxylylate d'argent, $AgC^9H^9O^2$, précipité blanc.

Le laurène donnant par oxydation un acide renfermant 9 atomes de charbon doit dériver de la benzine par la substitution de 3 groupes alcooliques à 3 atomes d'hydrogène. Il peut être ou bien la méthyldiéthylbenzine,

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right.$$

ou la diméthylpropylbenzine,

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\C^3H^7\end{array}\right.$$

Cette dernière formule est la plus probable, car la méthyldié-

thylbenzine devrait donner par oxydation un acide éthyltoluique,

$$C^{10}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CH^{3}\\ C^{2}H^{5}\\ CO^{2}H\end{array}\right.$$

L'oxydation du laurène présente une analogie complète avec celle du cymène :

$$\underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}CH^{3}\\ C^{3}H^{7}\end{array}\right.}_{\text{Cymène.}} + 9O = \underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l}CH^{3}\\ CO^{2}H\end{array}\right.}_{\text{Acide toluique.}} + 2CO^{2} + 3H^{2}O$$

$$\underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CH^{3}\\ CH^{3}\\ C^{3}H^{7}\end{array}\right.}_{\text{Laurène.}} + 9O = \underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CH^{5}\\ CH^{3}\\ CO^{2}H\end{array}\right.}_{\text{Acide lauroxylique.}} + 2CO^{2} + 3H^{2}O$$

Il faut ajouter qu'une partie du carbone paraît se séparer sous forme d'acide oxalique.

En résumé, les expériences des auteurs établissent que l'action du chlorure de zinc sur le camphre donne lieu à la formation de quatre carbures d'hydrogène au moins, indépendamment du cymène, qui paraît être identique avec l'hydrocarbure de l'essence de camomille romaine. Ces carbures d'hydrogène sont : le toluène, le xylène, le pseudocumène, le laurène. En terminant, ils font remarquer l'analogie de cette réaction avec celle du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, qui donne naissance, d'après M. Wurtz, à de nombreux carbures d'hydrogène, indépendamment de l'amylène et de ses isomères. Les objections que M. Berthelot avait élevées contre les conclusions que M. Wurtz avait formulées à cet égard leur paraissent peu fondées.

REVUE
DES
TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. BERTIN (1),
Maître de conférences à l'École Normale.

I. — Chaleur.

1. Sur la chaleur spécifique des modifications allotropiques; par MM. A. Rettendorff et A. Wüllner (2).

Dans ses belles recherches sur les chaleurs spécifiques, M. Regnault avait trouvé que celle du carbone n'était pas la même dans ses différents états. M. Kopp ayant contesté ce résultat, le travail actuel a pour but de soumettre la question à un nouvel examen.

La méthode employée a été celle de M. Kopp, dont le Mémoire a été analysé dans les *Archives de Genève* et dans le *Bulletin de la Société chimique* pour 1863. Cette méthode est une modification de celle des mélanges, modification qui, il faut bien le dire, augmente plus la facilité des expériences que leur précision. Le corps est renfermé dans un tube de verre mince au sein d'un liquide dont la chaleur spécifique est connue; ce tube, après avoir été chauffé dans un bain de mercure à une température connue, est rapidement transporté dans un petit calorimètre dont il échauffe l'eau jusqu'à une température maximum que l'on détermine avec précision. Il y aurait beaucoup à dire contre ce procédé, mais au moins faut-il reconnaître qu'il offre quelques avantages dans le cas des corps poreux, parce qu'il évite l'échauffement qui peut être produit par l'absorption de l'eau au moment de l'immersion.

(1) Avec la collaboration de MM. Maillot et Mascart.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 293-311.

M. Kopp ne tenait aucun compte du rayonnement du calorimètre. Ses successeurs se sont bien gardés de négliger cette cause d'erreur, et cette correction a eu pour résultat de faire disparaître les divergences qui avaient été signalées, de sorte que les nouvelles chaleurs spécifiques se rapprochent de celles de M. Regnault presque jusqu'à l'identité, comme on peut s'en convaincre par le tableau suivant :

	Rett. et Wüll.	Regnault.
Charbon des cornues.......	0,2040	0,2036
Graphite de Ceylan........	0,1955	0,2019
Graphite des hauts fourneaux.	0,1961	0,1970
Diamant.................	0,1483	0,1469
Arsenic amorphe..........	0,0758	»
Arsenic cristallisé..........	0,0830	0,0815
Sélénium amorphe.........	0,0955	»
Sélénium cristallisé........	0,0840	0,0762

Ces expériences confirment pleinement les résultats généraux annoncés par M. Regnault. On doit donc tenir pour certain que la chaleur spécifique d'un corps varie avec son état moléculaire. Pour le carbone et le sélénium elle est plus grande si le corps est amorphe que s'il est cristallisé : c'est l'inverse pour l'arsenic.

On sera frappé de la différence des nombres trouvés pour le sélenium. Cela tient probablement à la grande variation de la chaleur spécifique de ce corps avec la température.

2. Sur la dilatation d'une barre chauffée par une de ses extrémités; par M. A. Mousson (1).

Une barre chauffée par l'une de ses extrémités finit par arriver à un état permanent tel, que l'excès de température t à une distance x de l'extrémité chauffée est représenté, si la barre est suffisamment longue, par l'expression

$$t = \mathrm{T}e^{-ax}.$$

Dans cette formule, qui est celle de Fourier, T est l'excès à l'ori-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 311-317.

gine, et t et T sont les températures mêmes de la barre si l'enceinte est à zéro ; quant à a, c'est une fonction des deux coefficients h et k de conductibilité extérieure et intérieure, du périmètre p de la barre et de sa section s :

$$a = \sqrt{\frac{hp}{ks}}.$$

Un élément de la barre qui avait une longueur dx à zéro s'est dilaté de $\lambda t\,dx$ en s'échauffant à t degrés, si λ est le coefficient de dilatation linéaire du corps, et par conséquent la longueur x s'est dilatée de l'intégrale de $\lambda t\,dx$ ou de

$$\frac{\lambda T}{a}\left(1 - e^{-ax}\right) = \frac{\lambda}{a}(T - t).$$

Si x est assez grand pour que la température correspondante t soit nulle, la dilatation de la barre est simplement $\frac{\lambda}{a}T$, de façon que si L_0 désigne la longueur de la barre froide et L' celle de la barre échauffée, on aura

$$L' = L_0 + \frac{\lambda}{a}T.$$

Si donc on pouvait mesurer exactement la dilatation $L' - L_0$ on aurait le moyen de déterminer $\frac{\lambda}{a}$, et par suite l'une des trois quantités λ, h et k.

Si la barre était tout entière à T degrés, sa longueur deviendrait

$$L = L_0(1 + \lambda T),$$

et, par conséquent,

$$\Delta L = L - L' = \lambda T\left(L_0 - \frac{1}{a}\right).$$

Ces formules trouvent leur application dans la correction à faire à un thermomètre, dont la tige sort du bain dans lequel son réservoir est plongé. Cette tige est en effet une barre chauffée par son extrémité ; seulement le coefficient de dilatation de la colonne mercurielle est le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre, nous le désignerons par m. L'allongement que

subirait cette colonne si l'on plongeait la tige dans le bain serait, d'après ce qui précède,

$$\Delta L = mT\left(L_0 - \frac{1}{a}\right).$$

On peut mettre à la place de T la température indiquée par le thermomètre, qui n'est pas très-différente de celle du bain. L'unité de longueur étant arbitraire, on peut prendre pour unité la longueur du degré, et alors ΔL sera remplacé par la correction de la température ΔT; L_0 sera le nombre n de degrés compris sur la portion extérieure de la tige; la température T représentant l'excès sur la température ambiante, si celle-ci n'est pas o, mais θ, on devra remplacer T par $T - \theta$: quant à a, il n'a plus de signification précise, puisque la tige n'est pas une barre homogène; $\frac{1}{a}$ est donc un coefficient quelconque C, que l'on pourra déterminer par l'expérience. Notre formule s'écrira alors

$$\Delta T = m(T - \theta)(n - C).$$

Le terme $m(T - \theta)n$ représente la dilatation des n degrés de la tige échauffée de θ à T^0; c'est la correction que l'on fait le plus ordinairement subir au thermomètre. On voit qu'elle est toujours trop petite, et que l'erreur est $mC\,(T - \theta)$. Cest à l'expérience à se prononcer sur sa valeur, mais il est probable qu'elle est fort petite puisqu'elle a échappé jusqu'ici à l'observation.

3. Sur le point de fusion des graisses et leur mode de solidification; par M. Th. Wimmel [1].

On a suivi jusqu'ici deux procédés pour déterminer le point de fusion des graisses. Pohl et après lui Bergsmann observaient l'instant où l'opacité du corps disparaît, mais la graisse peut être transparente avant d'être fondue, et réciproquement. Bouis [2] a

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 121-137.— *Archives de Genève*, t. XXXII, p. 145.

[2] *Annales de Chimie et de Pharmacie*, t. XLIV, p. 152.

déterminé la température où la fluidité est assez grande, pour que les surfaces se mettent de niveau dans un tube coudé étroit. C'est à peu près le procédé suivi par l'auteur du Mémoire actuel.

La graisse liquide était introduite dans trois tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre, où on la laissait se solidifier pendant un jour ou deux, pour qu'elle reprenne sa dureté normale. Ces trois tubes étaient ensuite plongés avec un thermomètre dans un vase plein d'eau, que l'on chauffait jusqu'à ce que la graisse devenue fluide pût obéir à la poussée de l'eau et monter dans les tubes. La température observée était le point de fusion.

Le point de solidification est encore plus difficile à déterminer. L'auteur n'entre ici dans aucun détail; il fait connaître seulement les résultats généraux auxquels l'a conduit l'étude d'une douzaine environ de graisses différentes :

1° Dans toutes les graisses proprement dites, formées par des sels de glycérine, le point de solidification est inférieur au point de fusion, et la solidification est alors accompagnée d'un dégagement de chaleur, comme l'avait déjà observé M. Chevreul ; il en résulte que la température monte pendant la solidification, mais sans arriver au point de fusion. Ainsi, le suif de mouton frais fond à 47 degrés, se solidifie à 36 degrés et, pendant la solidification, s'échauffe jusqu'à 40 ou 41 degrés. Plusieurs graisses subissent, comme le suif, un échauffement considérable; dans d'autres, au contraire, il est insignifiant : ainsi, le beurre frais fond à 31 degrés, il se solidifie à 19 degrés, et sa température monte à 19 $\frac{1}{2}$ degrés ;

2° Dans les autres susbtances grasses, qui ne contiennent pas de glycérine, comme les cires et le blanc de baleine, le point de fusion et le point de solidification se confondent, et on n'observe pas d'échauffement pendant la solidification ;

3° Les points de fusion et de solidification des graisses proprement dites varient avec le temps; en général, ils s'élèvent de quelques degrés quand la graisse vieillit ;

4° Ils dépendent, en outre, du traitement qu'on a fait subir aux corps gras : ainsi, nous avons vu que le suif de mouton fond à 47 degrés et se solidifie à 36 degrés, en s'échauffant jusqu'à 40 degrés ; mais, si on le maintient pendant quelque temps à une tem-

pérature peu supérieure à celle de la fusion, il se solidifie à 45 ou 46 degrés sans échauffement appréciable.

II. — Électricité.

1. Sur l'illumination des armatures de la bouteille de Leyde au moment de la décharge; par M. Poggendorff [1].

Le phénomène signalé par M. Poggendorff est déjà consigné dans le *Traité d'électricité* de Saxtorph, traduit par B. Fangel (Copenhague, 1803), livre que M. Riess recommande à tous ceux qui veulent connaître à fond l'état de la science électrique au siècle dernier.

Quand on décharge une bouteille de Leyde, on aperçoit une lueur pourpre sur les bords des armatures, ainsi que dans tous les endroits où, par suite de la déchirure de l'étain, la surface du verre est mise à nu. Cette lueur est surtout visible sur les bouteilles en verre mince et non recouvert de vernis. Elle apparaît sur les deux armatures lorsqu'elles s'arrêtent l'une vis-à-vis de l'autre; si l'une dépasse l'autre, la lumière ne se produit que sur les bords de l'armature en retrait. Ce phénomène s'aperçoit souvent dans les bouteilles accouplées de la machine de Holtz : les carreaux de Francklin offrent une disposition très-favorable pour l'observer. De fait, je crois qu'il est connu de la plupart des professeurs de physique.

Il n'en est pas de même de l'explication que M. Poggendorff en donne et qu'il faut noter. Quand la bouteille de Leyde est chargée, chaque armature tend à accumuler le fluide de nom contraire sur la face opposée du verre : quand la bouteille est déchargée, les fluides du verre tendent à revenir sur les armatures redevenues neutres, et produisent une auréole momentanée sur leurs bords.

On obtient des apparences du même genre quand on met la bouteille de Leyde dans un air raréfié, et si le vide est assez par-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 152-165.

fait, le trait lumineux qui bordait l'armature est remplacé par une bande lumineuse assez large. Quand cette bouteille est en communication avec une autre placée à l'air libre, chaque décharge de la seconde produit une belle lumière bleue sur les bords de la première. L'aspect n'est pas tout à fait le même, suivant que la charge est positive ou négative. On peut également modifier l'auréole, en employant une bouteille à eau dans laquelle un crochet de cuivre s'enfonce plus ou moins.

5. Sur les nouveaux tubes électriques de Holtz; par M. Poggendorff [1].

M. Holtz a imaginé de diviser les tubes de Geissler en plusieurs chambres à l'aide de cloisons ayant la forme d'entonnoirs, dont les pointes sont dirigées parallèlement à l'axe du tube et toutes dans le même sens. C'est sur ces tubes que M. Poggendorff a expérimenté. Ceux dont il s'est servi avaient 2 pieds de long, un bon demi-pouce de diamètre, les électrodes étaient en aluminium comme d'habitude, le gaz intérieur était en général de l'hydrogène très-raréfié. Ils étaient divisés en cinq chambres, par quatre petits entonnoirs dont la pointe finement étirée était tournée du même côté.

Ces tubes ont pour propriété essentielle, de laisser passer plus facilement le courant dans un sens que dans l'autre. Sous ce rapport, ils ressemblent à la soupape électrique de M. Gaugain; c'est un effet analogue à celui que l'on observe dans les expériences de Faraday, lorsqu'on fait passer l'étincelle de la bobine d'induction entre une pointe et un disque ou une boule. J'ajouterai que dans les formes variées que présentent les tubes de Geissler, il y en a sur lesquels tous les expérimentateurs ont dû remarquer une différence tranchée, dans la facilité avec laquelle l'étincelle les traverse; ce sont précisément les tubes à boules et à pointe, dont l'analogie avec les tubes de Holtz est frappante, et qui ont sans doute donné l'idée de construire ceux-ci.

J'aime à répéter les expériences dont j'ai à rendre compte.

---

(1) *Monatsbericht*, de décembre 1867, p. 801-842.

C'est ce que j'ai fait pour plusieurs de celles que j'ai fait connaître dans mon premier compte rendu, c'est ce que j'ai encore fait pour celles-ci. J'ai fait construire deux tubes semblables à ceux qui sont décrits au commencement de ce Mémoire, et j'ai constaté, en effet, une différence considérable dans leur résistance électrique, suivant la manière dont ils sont traversés par l'électricité.

Lorsque les pointes des entonnoirs sont tournées vers le pôle positif de la source électrique, de telle sorte que le courant les traverse en entrant par la pointe, nous dirons, pour abréger, avec M. Poggendorff, que le tube est *positif* : si, au contraire, les pointes sont tournées vers l'électrode négative, de sorte que le courant sorte de chaque chambre par la pointe de l'entonnoir, nous dirons que le tube est *négatif*.

En général, l'électricité passe mieux dans le tube positif que dans le tube négatif : la résistance du premier est moindre que celle du second.

M. Poggendorff a employé ces tubes à des expériences très-variées que nous allons passer rapidement en revue.

I. *Expériences avec la bobine d'induction.* — Le tube négatif est beaucoup plus résistant que le tube positif : la différence est de 60 à 70 kilomètres de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre. Si donc on accouple deux tubes égaux et parallèles, mais tournés en sens contraire de manière à faire passer le courant de la bobine en même temps dans les deux tubes, en changeant alternativement le sens du courant, on ne voit l'étincelle passer que dans un des tubes, et c'est toujours dans celui qui est positif. Cette expérience fort curieuse rappelle celle de Faraday, dans laquelle la décharge électrique passe entre deux fourches dont chacune porte une boule et une pointe, et où l'on voit toujours l'étincelle se produire entre la pointe positive et la boule négative. L'analogie avec la nouvelle expérience est évidente : mais la différence ne l'est pas moins, car, dans le tube de Holtz, puisque le courant va de l'électrode positive à la pointe de l'entonnoir, la pointe est négative, à l'inverse de l'expérience de Faraday.

Outre cette différence dans la résistance, on en constate une autre dans les stratifications. Le tube offre dans chaque chambre 4 stratifications s'il est positif et 5 s'il est négatif.

II. *Expériences avec la machine de Holtz.* — On peut faire passer dans le tube trois sortes de décharges : la décharge *continue*, en mettant les électrodes en contact avec les pôles de la machine ; la décharge *discontinue*, en établissant une petite interruption entre l'une des électrodes et le pôle voisin ; et enfin, la décharge *explosive*, qu'on obtient dans le second cas en ajoutant la bouteille de Leyde à la machine.

1° La décharge *continue*, dans le tube *positif*, y produit dans chaque loge une lumière non stratifiée, excepté dans le voisinage du pôle positif. Si on touche le pôle positif, les stratifications deviennent nettes dans toutes les loges, la dernière exceptée : en touchant le pôle négatif, on ne fait que diminuer la lumière.

Si le tube est *négatif*, on a une lumière continue d'un bout à l'autre, qui se segmente quand on touche le pôle positif, mais sans offrir de stratification.

Si les deux tubes sont réunis, le courant passe de préférence dans le premier tube, c'est-à-dire toujours dans celui qui est positif, quelle que soit la résistance métallique qu'on lui ajoute.

2° La décharge *discontinue* passe presque aussi bien dans les deux sens, et offre le même aspect, celui d'un nuage violet remplissant tout le tube, et devenant plus lumineux quand on touche le pôle positif ou qu'on augmente la longueur des étincelles. Quelquefois une fluorescence jaune apparaît au pôle négatif.

3° La décharge *explosive* donne une lueur claire segmentée, c'est-à-dire remplissant tout, sauf le voisinage des cols des entonnoirs. On n'a pas de stratification, à moins qu'on n'ajoute une résistance notable sur le trajet de l'électricité, ou que l'on ne mette les électrodes du tube en contact avec les pôles de la machine. M. Van der Willingen avait déjà constaté la production des stratifications par l'addition d'une résistance. Celle qui a été ajoutée ici était obtenue par un tube plein d'eau, une corde mouillée plus ou moins longue, ou une bobine.

La décharge explosive, tout en passant de préférence dans le tube positif, passe aussi dans l'autre si on ajoute une résistance suffisante au premier, ce qui n'a pas lieu dans le cas de la décharge continue.

III. *Expériences sur la soupape de Gaugain.* — On a donné le

nom de *soupape* à un appareil dans lequel la décharge électrique se produit entre des électrodes de surfaces très-différentes, et qui par suite de cette disposition ne laisse passer que les courants d'un certain sens, exactement comme les soupapes de nos pompes ne laissent passer l'eau que dans une certaine direction. M. Poggendorff en a fait construire deux paires, formées par des tubes dont les uns avaient 1 $\frac{1}{2}$ pied de long et 10 $\frac{1}{2}$ lignes de diamètre, et les autres 1 pied de long sur 13 $\frac{1}{2}$ lignes de diamètre. Ces tubes portaient à l'un des bouts un disque d'aluminium qui les remplissait complétement, et à l'autre bout un fil d'aluminium de $0^{mm},8$ de diamètre, saillant dans l'une des paires, et non saillant dans l'autre. Ce sont ces dernières que l'auteur appelle proprement des *soupapes de Gaugain*. Tous ces tubes contenaient de l'hydrogène aussi raréfié que possible.

1° Avec l'étincelle d'induction, voici quels ont été les phénomènes observés. On sait que la bobine d'induction donne deux courants induits, de sens contraires, celui de rupture et celui de fermeture. Le premier passe seul dans l'air, la soupape a pour principal but de recueillir le second.

Le disque de la soupape, étant tourné du côté du pôle négatif du courant direct ou de rupture, le courant de rupture passe seul, la lumière est stratifiée.

Si on retourne la soupape on voit encore le tube illuminé, mais les stratifications ont presque complétement disparu : l'extrémité négative du tube offre une belle fluorescence jaune.

Si le courant se bifurque entre deux soupapes placées l'une à côté de l'autre, dans le même sens, toutes deux avec leurs disques tournés vers le pôle positif du courant de rupture, la fluorescence apparaît dans le voisinage des deux fils, et les deux tubes sont remplis de stratifications dont la convexité est tournée vers les disques. La fluorescence nous apprend que les fils sont négatifs, et le sens de la convexité des strates nous montre que les disques le sont pareillement : d'où l'auteur conclut que les deux courants direct et inverse passent ensemble et simultanément dans les deux tubes.

Si les deux soupapes sont tournées en sens contraire, le courant direct ou de rupture traverse l'un des deux tubes en allant

du fil au disque, pendant que le courant inverse ou de fermeture prend le chemin de l'autre tube. Les deux lumières sont stratifiées, celle du courant direct est la plus belle : on voit dans chaque tube une décharge obscure à l'extrémité négative, mais la belle fluorescence jaune signalée sur les fils manque ici, parce que dans les deux tubes le fil est positif.

Ces expériences ne réussissent qu'avec une grande bobine; si la bobine est petite, on ne peut apercevoir que le courant de rupture.

2° En opérant avec la machine de Holtz, on trouve que la décharge continue donne une lueur non stratifiée. On voit au milieu un espace obscur, si le disque de la soupape touche le pôle positif de la machine : cet espace obscur disparaît quand on retourne le tube; avec deux soupapes associées en sens contraire, le courant passe dans celle où le disque est positif, et une résistance ne peut pas l'empêcher.

La décharge discontinue donne un résultat tout contraire : c'est le tube dont le disque est négatif, qui s'illumine de préférence.

La décharge explosive donne, quand le disque est négatif, une lueur qui n'est pas stratifiée, mais qui le devient en intercalant une bobine dans le circuit.

IV. *Production des stratifications par des influences extérieures.* — Lorsque la soupape donne une lumière non stratifiée, on peut déterminer des stratifications passagères en approchant le doigt du tube. Si sur le tube on a mis une bague d'étain qu'on touche avec le doigt, les strates se produisent entre cette bague et l'extrémité positive du tube.

Riess a déjà produit des stratifications avec un aimant dans les tubes de Geissler : on peut en faire autant sur les tubes de Gaugain.

Si dans un tube de Holtz on a obtenu des stratifications, par exemple avec la décharge explosive modifiée par une corde humide et de longues étincelles, et qu'on chauffe les loges du milieu avec une lampe à alcool, les strates y diminuent en nombre et en intensité, tandis qu'à droite et à gauche leur nombre augmente beaucoup. De plus, le tube se trouve modifié d'une manière permanente : il donne des strates plus abondantes qu'auparavant,

même quand on l'a refroidi dans la glace. Il en est de même dans les tubes de Gaugain.

Mais si les strates ont été produites par l'étincelle d'induction, la modification n'est plus permanente. Le froid rétablit l'état primitif.

Ces phénomènes tiennent à des causes inconnues.

6. Sur l'invention des tubes parfaitement vides; par M. Wüllner (¹).

Cette Note est une réclamation de priorité en faveur de l'habile constructeur de Bonn, M. Geissler. C'est lui qui est l'inventeur de la machine pneumatique à mercure, dont il était déjà en possession en 1857. C'est à l'aide de cette machine qu'il construit depuis longtemps des tubes dans lesquels le vide est assez parfait pour arrêter le passage de l'étincelle électrique. Dans les premiers tubes la distance des électrodes était assez grande. Dans l'année 1865, M. Hittorff étant parvenu à faire un vide assez parfait pour arrêter le passage de l'électricité entre des électrodes distantes de moins de 2 millimètres, M. Geissler a fait par le même procédé et livré aux physiciens un très-grand nombre de tubes qui interceptent le courant d'induction quoique la distance des électrodes soit moindre que 1 millimètre. M. Plücker a montré un de ces tubes à Paris au commencement de 1867.

7. Sur le transport de l'électricité par les flammes; par sir W. Thompson (²).

On se rappelle l'appareil à gouttes d'eau décrit dans la Revue du tome précédent (p. 447). Ces gouttes, en tombant dans l'axe d'un cylindre électrisé, s'électrisent elles-mêmes par influence et transportent ensuite le fluide induit sur un récepteur. On a vu comment M. Thompson a utilisé cet appareil pour mettre en évidence l'électricité due au contact des métaux. Aujourd'hui il propose un appareil analogue, dans lequel le jet liquide est remplacé par une flamme.

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 509-510.
(²) *Philosophical Magazine*, t. XXXV, p. 64-66; janvier 1868.

Plaçons une lampe à alcool allumée sur un électromètre de Thompson. Je regrette de ne pouvoir décrire ici cet instrument que l'on dit excellent : il suffit de savoir pour le moment que la cage de cet électromètre porte à l'intérieur une garniture métallique ; on peut concevoir que les feuilles d'or sont suspendues à un plateau isolé sur lequel serait posée la lampe à alcool. Supposons que cette lampe brûle dans l'axe et à peu près au milieu d'un cylindre métallique mis en communication avec la cage de l'électromètre. Si au contact de ces deux corps métalliques il y a développement d'électricité, si, par exemple, le cylindre est + et la cage —, la flamme placée dans le cylindre s'électrisera — par influence, le fluide + repoussé se portera dans la lampe, le plateau et les pailles de l'électromètre. Celles-ci s'écarteront donc, d'abord en vertu de leur répulsion mutuelle, et ensuite parce qu'elles sont attirées par la garniture de la cage qui est électrisée en sens contraire.

Ceci compris, la preuve du dégagement d'électricité au contact des métaux est facile à donner. Si l'on prend pour zéro l'indication de l'électromètre lorsque le cylindre qui entoure la flamme est en cuivre, l'indication obtenue avec un cylindre de zinc montre que le plateau qui porte la lampe est positif, et, par conséquent, que ce cylindre l'est pareillement. Dans son contact avec la cage de l'électromètre le zinc est donc plus positif que le cuivre, et par conséquent il serait + au contact du cuivre.

L'auteur annonce la publication prochaine d'expériences complètes sur l'électricité de contact : une courte Notice a déja paru dans les *Proceedings* de la Société de Manchester.

8. **Sur une nouvelle machine électrique à induction; par sir W. Thompson** (1).

Une roue en caoutchouc vulcanisée, dont la jante porte des dents métalliques, tourne avec rapidité. Les lames métalliques qui forment les dents viennent successivement frotter contre deux ressorts tangents placés aux extrémités d'un même diamètre. Un des ressorts communique avec le sol, et l'autre avec une pièce de métal

---

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXV, p. 66-73; janvier 1868.

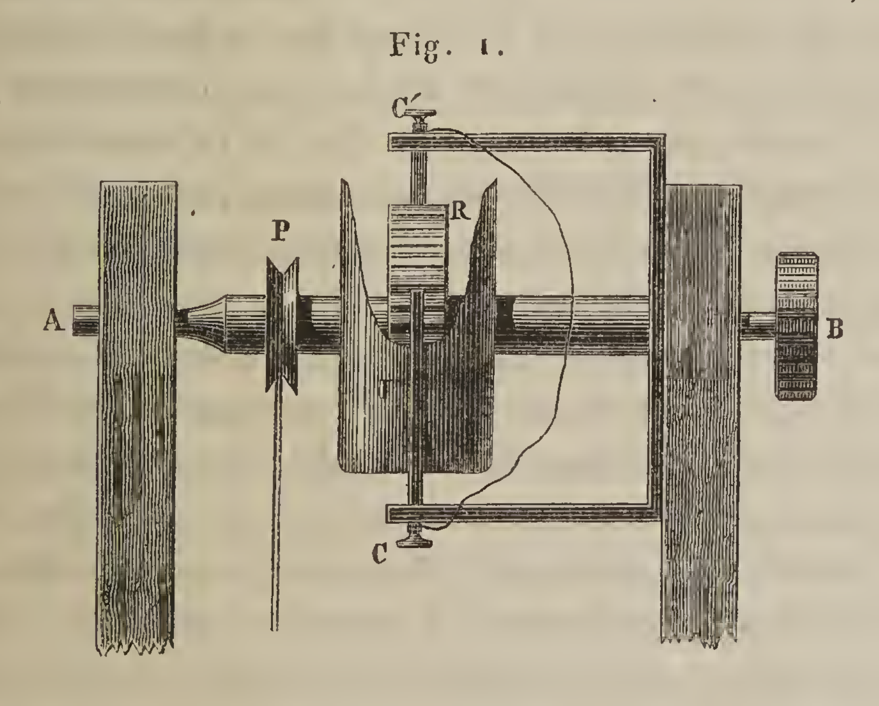
isolée appelée *récepteur*, analogue aux conducteurs de la machine électrique ordinaire. Le point de contact du ressort de terre avec les lames conductrices de la roue est soumis à l'influence d'un corps électrisé que nous appellerons l'*inducteur* et qui est électrisé d'une manière quelconque. Le récepteur et l'inducteur ont la forme d'une feuille pliée en deux pour entourer le point de contact du ressort correspondant.

Pour expliquer le jeu de cette machine, supposons l'inducteur électrisé — : le ressort de terre qui est dans son voisinage s'électrisera par influence, le fluide — repoussé ira dans le sol, et le fluide + retenu restera sur le conducteur en contact en ce moment avec le ressort. Ce conducteur entraîné par le mouvement de la roue emportera l'électricité + et la cédera au récepteur lorsqu'il rencontrera le second ressort.

Mais bientôt l'inducteur s'épuisera et la machine ne fonctionnera plus. Pour maintenir la charge de l'inducteur constante, il faut ajouter un reproducteur, qui peut être appliqué sur la même roue, mais que dans les grands instruments on fera mieux d'adapter à une roue indépendante.

Le reproducteur est composé d'une roue semblable à la précédente, qui tourne entre deux gaines métalliques que l'auteur appelle des *inducteurs*, et qui frotte contre quatre ressorts placés deux à deux aux extrémités d'un même diamètre. La *fig.* 1 re-

Fig. 1.



présente l'appareil. Autour de l'axe AB tourne la roue à conduc-

teurs R, soit au moyen du bouton fileté B, soit, ce qui vaut mieux, au moyen d'une poulie P qui reçoit par une courroie le mouvement d'une roue placée au-dessous. On voit autour de la roue l'un des inducteurs I, l'autre qui est par derrière n'est pas représenté. Une paire de ressorts appelés *récepteurs* est placée dans l'intérieur des inducteurs, et n'est, par conséquent, pas visible dans la figure. Les deux autres ressorts, appelés *connecteurs*, C et C′, sont isolés et communiquent entre eux par un fil métallique. Ils touchent les conducteurs de la roue à la sortie des inducteurs, et très-peu de temps après le contact des ressorts récepteurs.

Essayons de faire comprendre le jeu de cette machine. Admettons que, par une cause quelconque, les deux inducteurs aient des charges différentes, soit par la grandeur, soit par le signe, ce qui revient absolument au même. Supposons, par exemple, que l'inducteur I soit négatif, tandis que l'autre inducteur I′ (qui n'est pas figuré) est à l'état neutre. Dans l'inducteur I se trouve un ressort récepteur R qui touche successivement tous les conducteurs de la roue. Ce ressort R communique avec l'inducteur, mais comme il est dans l'intérieur il ne peut être chargé, non plus que les conducteurs qui le touchent, car toute la charge électrique se porte à la surface de l'inducteur.

Il n'en est pas de même du connecteur C qui est en dehors et très-près de l'inducteur; il se charge par influence, garde pour lui le fluide +, et transmet le fluide — au connecteur C′ avec lequel il communique. Lorsqu'une dent de la roue vient le rencontrer, cette dent s'électrice + par contact, et garde cette électricité jusqu'à ce que la rotation l'amène en contact avec le ressort R′ du second inducteur I′.

Arrivé là, ce conducteur étant mis en communication avec l'intérieur de l'inducteur I′, son électricité se transmet par le ressort à la surface de cet inducteur, et il retombe à l'état neutre. Mais en même temps que l'inducteur I′ devient +, il réagit par influence sur le connecteur C′ voisin, et il l'électrise —, c'est-à-dire dans le même sens que précédemment. Lorsque le conducteur, abandonnant le ressort R′, vient à toucher C′, il se charge de nouveau, mais cette fois —, et garde cette charge jusqu'à sa rencontre avec le ressort R du premier inducteur.

Il résulte de là que pendant la rotation de la roue toutes les dents comprises entre C et R′ sont positives, toutes celles qui sont comprises entre C′ et R sont négatives, et toutes celles qui se trouvent entre R et C ou entre R′ et C′ sont à l'état neutre.

Si l'on en croit l'inventeur, l'effet de cette machine est prodigieux. Quelques secondes après la mise en train, dit M. Thompson, des jets brillants et des étincelles partent des différents points de l'appareil, même quand les inducteurs et les connecteurs ont été tenus pendant plusieurs jours aussi complétement déchargés que possible. Une pile sèche de quarante éléments dont l'un des pôles est en contact avec l'un des inducteurs pendant que l'autre pôle touche le connecteur du second, suffit pour déterminer ou renverser soudainement la charge de l'inducteur isolé.

Le seul instrument construit jusqu'ici est très-petit, la poulie n'a que 2 pouces de diamètre. Il a été fait pour le service des signaux du télégraphe transatlantique; il a donné des résultats si surprenants, qu'on peut tout attendre des grandes machines construites sur le même principe.

Quand on emploie cet appareil pour maintenir constante la charge de l'inducteur de la première machine que nous avons décrite, on met cet inducteur en communication avec l'un des inducteurs I du reproducteur, pendant que l'autre I′ communique avec le sol.

Les applications scientifiques des deux machines qui viennent d'être décrites sont nombreuses. Nous allons en passer quelques-unes en revue.

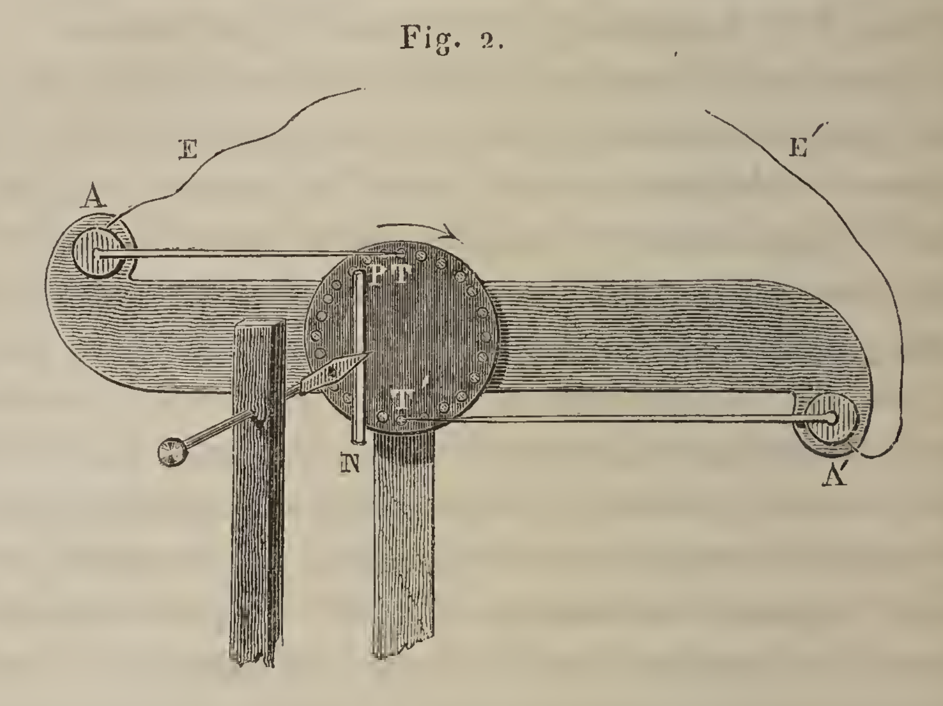
Le petit reproducteur a été adapté à l'électromètre à cadran, dont la charge doit être maintenue constante. Quelques tours imprimés à la main sur le bouton fileté B placé extérieurement suffisent pour réparer la perte de vingt-quatre heures.

La *fig.* 2, p. 492, représente une petite machine d'induction admirablement propre à constater le pyro-électricité des cristaux.

On y voit une roue garnie de chevilles métalliques qui viennent successivement butter contre les deux ressorts AT et A′T′, dont les points de contact sont sur un même diamètre TT′. Ces deux ressorts sont en communication par les conducteurs AE et AE′ avec les pailles et avec la cage métallique de l'électromètre. Une

pince retient une tourmaline PN en avant du disque, parallèlement au diamètre TT'. Dès qu'on approche, même à une grande distance, une plaque de métal chauffée, la tourmaline s'électrise et

Fig. 2.



devient par exemple + en P et — en N. Le ressort AT s'électrice par influence, devient — en T, pendant que le fluide + s'écoule en E dans l'électromètre : de même le ressort A' T' s'électrise + et cède le fluide — à la cage E' de l'électromètre. La rotation du disque amènera le conducteur qui est devenu négatif au contact de T, jusqu'au ressort T' qui transportera ce fluide — en E', de même que le conducteur qui est devenu + en T' transportera sa charge sur le conducteur T et de là en E. L'effet de la rotation sera donc de charger successivement tous les conducteurs par l'un des ressorts et de transporter la charge sur l'autre ressort. Il en résulte une telle accumulation de fluide dans l'électromètre, qu'il est nécessaire de placer la tourmaline à plusieurs pouces du disque tournant pour ne pas dépasser la charge normale.

Une modification simple permet de disposer l'appareil précédent pour l'étude de l'électricité développée au contact des métaux hétérogènes. On recouvre chaque moitié de la roue par un conducteur plié comme les trois côtés d'un tuyau rectangulaire. La surface intérieure de chacun d'eux est en bronze poli, et c'est sur ce bronze qu'on applique les feuilles de métal que l'on veut étudier; s'il y a réellement électricité développée au contact des métaux, les deux conducteurs se chargeront et deviendront des

inducteurs par rapport au disque tournant, comme les deux pôles de la tourmaline précédente, et c'est en effet ce que l'expérience constate.

Remarquons, en terminant, que les petites chevilles métalliques de notre appareil correspondent exactement aux gouttes d'eau de l'appareil décrit et figuré dans la Revue du tome précédent (p. 446).

III. — Galvanisme.

9. **Sur la plus petite force électromotrice capable de produire un arc voltaïque; par M. E. Edlund** [1].

Dans un Mémoire analysé à la page 450 du tome précédent, M. Edlund a cherché à établir que l'arc voltaïque est le siége d'une force électromotrice inverse, qui lui a paru constante et égale à peu près à celle de 21 éléments Bunsen. Il en résulte que la formation de l'arc est impossible si la pile n'a pas une force électromotrice supérieure à celle-là, ou qu'il y a un minimum d'éléments de piles nécessaires pour la production de l'arc voltaïque. C'est ce que démontrent les expériences dont nous allons rendre compte.

L'auteur produisait d'abord l'arc voltaïque à l'aide d'une pile de 66 éléments Bunsen, il en mesurait la force électromotrice E, ainsi que la force électromotrice inverse de l'arc D, puis il réduisait le nombre des éléments jusqu'à ce que l'arc fût devenu impossible, et il trouvait pour la pile ainsi réduite une force électromotrice inférieure à D.

Il a employé successivement des pôles de cinq espèces différentes, et il a toujours obtenu le même résultat.

Des pôles en charbon dur lui ont donné un arc dont la force électromotrice était D = 22 éléments : cet arc était encore visible avec une pile de 25 éléments, mais il disparaissait dès qu'on réduisait la pile à 20 éléments. Les charbons étaient alors fortement incandescents, et de loin on aurait cru voir un arc voltaïque, qui cependant n'existait pas.

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 353-364.

Des charbons tendres, provenant d'une pile de Bunsen, ont donné un arc pour lequel D = 25 : il était encore visible avec une pile de 25 éléments; avec une pile de 20, il n'existait plus.

Des pôles en fils de cuivre ont donné D = 17,7; l'arc se produisait avec 20 éléments et disparaissait avec 15.

Des pôles en argent ont donné D = 12,3; l'arc se produisait avec 15 éléments et non avec 12.

Enfin des pôles en laiton ont donné D = 10,5 : on avait encore un arc avec 15 éléments, on n'en avait plus avec 10.

Ces expériences démontrent donc que la force électromotrice de l'arc voltaïque a une valeur constante, indépendante de celle de la pile; de telle sorte que si la force électromotrice de la pile n'est pas supérieure à cette valeur, qui varie d'ailleurs avec la nature des pôles, la formation de l'arc est impossible.

10. **Sur le point de saturation des électro-aimants; par M. J. Dub** [1].

Les expériences de Lenz et Jacobi avaient montré que le magnétisme développé dans les électro-aimants était proportionnel à l'intensité du courant [2]. Celles de Müller et de Gartenhauser ont fait voir depuis que cette loi n'était applicable qu'aux courants faibles, et qu'en général le moment magnétique des électro-aimants était assujetti à une formule très-compliquée [3]. La loi de Lenz ne restait donc vérifiée qu'entre des limites restreintes, ainsi que l'a démontré M. Viedemann [4]. Le travail actuel conduit à la même conclusion.

Dans ce travail, M. Dub a expérimenté sur des barreaux de dimensions très-différentes. Leur longueur, en effet, a varié de 4 à 36 pouces, ou dans le rapport de 1 à 9, et leur diamètre de $\frac{1}{8}$ de pouce à 1 pouce, ou dans le rapport de 1 à 8. Ces barreaux étaient introduits dans une même bobine formée par 1500 tours de fil de cuivre de 2 millimètres, et qui avait 12 $\frac{1}{2}$ pouces de lon-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 56-94.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. XLVII, p. 244; 1839.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIX, p. 337; 1850.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXVII, p. 237; 1862.

gueur, 1 pouce de diamètre intérieur et 2 $\frac{3}{4}$ pouces de diamètre extérieur. Cette bobine était excitée par 5 éléments de Grove. Une boussole des tangentes mesurait l'intensité I du courant, que l'on faisait varier au moyen d'un rhéostat. La même boussole, par un procédé que l'auteur n'explique pas, mesurait l'action de l'électro-aimant sur l'axe duquel son centre était placé. On peut supposer que cette boussole, différente de la première, n'était pas traversée par le courant de la pile, mais qu'elle était soumise à l'influence seule de l'électro-aimant. On avait soin, pour éliminer l'action de la bobine vide, de l'annuler par l'action de quelques spires de grande dimension que le courant parcourait en sens contraire. Et alors, lorsque l'aiguille de la boussole était déviée par l'action de l'électro-aimant, la tangente de la déviation mesurait uniquement le moment magnétique du noyau : représentons-le par M.

Si la loi de Lenz est vraie, le rapport $\frac{M}{I}$ sera constant. Or il suffit de jeter les yeux sur les nombreux tableaux qui contiennent les valeurs de ce rapport pour reconnaître qu'il est variable, et qu'il l'est plus ou moins, suivant les dimensions du noyau. Il reste constant jusqu'à une certaine grandeur du courant, et à partir de là, si le courant augmente encore, le rapport $\frac{M}{I}$ diminue de plus en plus. On peut donc dire, ce qui était facile à prévoir, que le moment magnétique d'un électro-aimant croît proportionnellement à l'intensité du courant jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle il croît de moins en moins rapidement.

Cette limite, M. Dub l'appelle, on ne sait pourquoi, le *point de saturation* du noyau. Elle est d'autant plus élevée que le barreau est plus gros, d'autant plus basse que le barreau est plus mince; ce qui revient à dire que la loi de Lenz se maintient très-longtemps vraie pour les gros barreaux, mais qu'elle est tout d'abord inexacte si le noyau de l'électro-aimant est de faible diamètre.

La formule de Müller conduit à cette conséquence que le moment magnétique d'un électro-aimant a un maximum, et que pour obtenir la même fraction de ce maximum il faut un courant proportionnel à la puissance $\frac{3}{2}$ du diamètre. M. Dub a pensé que

la même loi pouvait être étendue à la longueur, et il a cherché si le courant X, qui donne le point de saturation dans ses expériences, ne pouvait pas être représenté par la formule

$$X = K\sqrt{\frac{d^3}{l^3}},$$

d et l étant le diamètre et la longueur, et k une constante. Cette formule est en effet vérifiée par l'expérience, pourvu que les électro-aimants soient construits d'une manière semblable, c'est-à-dire pourvu que le nombre des spires et la longueur de la bobine soient proportionnels à la longueur du noyau, et que les diamètres de la bobine et du noyau soient également dans le même rapport.

Outre ce résultat général, on trouve encore dans le Mémoire de M. Dub plusieurs remarques intéressantes, entre autres les deux suivantes.

Le milieu du noyau étant le point où est le maximum de magnétisme, l'effet est le plus grand possible quand ce point coïncide avec le milieu de la bobine. La saturation est obtenue par un courant plus faible lorsque les spires de la bobine sont accumulées en son milieu. L'effet est d'ailleurs maximum lorsque le noyau est entièrement recouvert.

Si l'on introduit un même noyau en fer dans des bobines de divers diamètres, l'effet est le plus grand possible lorsque le fil recouvre immédiatement le noyau; le moment magnétique du barreau est plus grand de $\frac{1}{10}$ dans ce cas qu'avec une bobine de diamètre double. Je suis obligé de remarquer que ce résultat est en désaccord avec les anciennes expériences de Lenz et Jacobi.

11. Sur la mesure absolue de la forme électromotrice de la pile de Daniell; par M. A. de Waltenhofen [1].

Les physiciens ne se sont pas encore mis d'accord sur les unités qui doivent servir à mesurer l'intensité des courants, la résistance des conducteurs et la force électromotrice des piles. Weber a proposé pour ces trois éléments un système qui conduit à ce qu'il

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 462-479.

appelle des mesures absolues, et qu'il serait bien utile d'exposer une fois dans ces *Annales*. C'est à ces mesures que l'auteur rapporte toutes les déterminations faites jusqu'ici de la force électromotrice des piles de Daniell et de Grove. Elles sont renfermées dans le tableau suivant avec le résultat de ses propres expériences :

Forces électromotrices absolues.

Noms des expérimentateurs.	Pile de Daniell D.	Pile de Grove G.	Rapport.
Müller	96,75	201,64	2,14
Poggendorff	91,80	157,77	1,72
Beetz	88,29	154,98	1,72
J. Regnault	101,16	175,23	1,73
Buff	105,03	178,11	1,70
Bosscha	102,33	»	»
Waltenhofen	108,00	180,00	1,67 = $\frac{5}{3}$.

12. **Sur quelques phénomènes électromagnétiques particuliers et sur la théorie électromagnétique de Weber; par M. E. Villari** (¹).

En assimilant les aimants aux solénoïdes, Ampère admettait que les courants moléculaires ne s'établissent dans les corps magnétiques qu'au moment de l'aimantation. Weber, au contraire, suppose qu'ils y existent d'une manière permanente, et que l'aimantation n'est que l'orientation des courants moléculaires préexistants. Les variations possibles d'un tel état doivent dépendre de l'état initial lui-même, et c'est ce qu'a voulu vérifier M. Villari. Je ne saisis pas bien la portée de son Mémoire. Je vois seulement qu'il a employé une bobine à deux fils à noyau d'acier. L'un des fils recevait un courant destiné à modifier le magnétisme du barreau, l'autre fil transmettait à un galvanomètre les courants induits provenant de ces modifications. Ce courant induit est loin d'être proportionnel à la variation du magnétisme de l'aimant; il dépend encore et de l'état initial et de la rapidité avec laquelle on

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 322-366.

le modifie. L'auteur voit dans ce fait une confirmation des idées de Weber, ainsi qu'une preuve de l'existence des mouvements moléculaires dans l'acte de l'aimantation ou de la désaimantation.

IV. — Optique.

13 Sur la relation entre l'indice de réfraction et la densité des corps; par M. A. Wüllner (1).

Nous avons déjà donné, à la page 457 du tome précédent, une première Note sur cette question.

En désignant par μ l'indice de réfraction et par d la densité d'un corps, M. Landolt a proposé, d'après Auguste Beer, de garder le nom de *pouvoir réfringent* pour le rapport $\frac{\mu - 1}{d}$. Il a fait voir que ce rapport ne variait pas sensiblement avec la température, et que de plus le pouvoir réfringent d'un mélange était la somme des pouvoirs réfringents des corps mélangés. Il a même étendu cette loi aux combinaisons. Ces importants résultats n'avaient pas été admis sans réserve par tous les physiciens, et M. Wüllner a cru utile de les soumettre de nouveau au contrôle rigoureux de l'expérience. Disons tout de suite qu'il les a pleinement confirmés en modifiant toutefois la définition du pouvoir réfringent, et voici de quelle manière.

L'indice de réfraction d'un corps dépend à la fois de sa densité et de la couleur de la lumière qui le traverse. Pour avoir une loi qui lie l'indice à la densité, il faut éliminer l'influence de la couleur, et c'est ce que permettent de faire les formules de la dispersion telles que celle de Cauchy :

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2}.$$

Dans cette formule μ est l'indice du corps pour la lumière dont la longueur d'onde est λ, et A, B, C sont trois constantes que l'on

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 1-53.

détermine empiriquement. Les deux premières suffisent dans la plupart des cas; la dernière n'a une valeur appréciable que dans les milieux très-dispersifs, comme le sulfure de carbone et ses dissolutions. En employant pour source lumineuse un tube de Plücker à hydrogène, l'expérience donne la valeur de μ pour les trois raies α, β, γ de ce gaz, dont les longueurs d'onde sont parfaitement connues, et le calcul permet de déterminer ensuite les coefficients A et B, et puis ensuite C, lorsque cela est nécessaire. Le premier de ces coefficients représente la partie de l'indice qui est indépendante de la couleur, et c'est ce coefficient A que M. Wüllner introduit à la place de μ dans ses calculs; de sorte que le nouveau pouvoir réfrigent serait $\frac{A-1}{d}$.

L'auteur a mesuré ce pouvoir à diverses températures dans dix-huit milieux formés par l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, la glycérine, le chlorure de zinc et leurs mélanges. On peut regretter que les variations de température qu'il leur a fait subir soient peu considérables, car cette variation n'a été que de 24 degrés au maximum, et n'a souvent atteint que la moitié de ce chiffre, de façon que rien n'autorise à étendre les résultats généraux qu'il a trouvés au delà des températures moyennes, telles qu'elles peuvent se produire spontanément dans nos laboratoires. Quant à l'échelle des indices, on ne peut guère la désirer plus complète, car on trouve dans les tableaux relatifs aux différents liquides tous les indices compris entre 1,332 et 1,686. Cela posé, voici quels sont les deux résultats essentiels des expériences que nous analysons en ce moment.

1° *Constance du rapport* $\frac{A-1}{d}$. — Pour établir cette loi, M. Wüllner a déterminé à diverses températures la densité et les trois indices de ses dix-huit liquides, et il a trouvé que ces éléments décroissaient proportionnellement à la température; on peut donc écrire

$$\mu = \mu_0 - kt,$$

$$d = d_0 - ct.$$

Il a ensuite calculé les coefficients A, B, C, qui décroissent éga-

lement proportionnellement à la température; de sorte qu'on a aussi

$$A = A_0 - bt.$$

Si donc $\frac{A-1}{d}$ est constant et égal à a, on doit avoir

$$A_0 - bt - 1 = a(d_0 - ct),$$

$$A_0 - ad_0 - 1 = (b - ac)t.$$

Le premier membre étant constant, il faut que l'on ait

$$b - ac = 0.$$

C'est en effet ce que l'expérience confirme d'une manière très-approchée, car cette différence est au plus égale à quelques cent millièmes.

Le calcul direct de $\frac{A-1}{d}$ conduit au même résultat, car si ce quotient n'est pas absolument constant, s'il décroît encore un peu avec la température, au moins ses variations ne portent jamais sur le chiffre des millièmes. L'eau seule fait exception; son pouvoir refringent de 10 à 30 degrés varie de 0,325 à 0,322.

2° *Loi des mélanges.* — En mêlant des poids p, p',..., de liquides, dont les pouvoirs réfringents sont $\frac{a-1}{d}$, $\frac{a'-1}{d'}$,..., on obtiendra un poids P d'un mélange dont le pouvoir réfringent $\frac{A-1}{D}$ sera tel que

$$\frac{A-1}{D} P = \frac{a-1}{d} p + \frac{a'-1}{d'} p' + \ldots.$$

Cette formule ne doit être considérée que comme une approximation; mais l'expérience prouve que cette approximation est suffisante toutes les fois que les liquides ne sont pas très-réfringents. La valeur de A que l'on tire de cette équation ne diffère de la valeur observée que de $\frac{1}{2}$ millième au plus. Seulement, pour les liquides très-réfringents comme les mélanges de sulfure de carbone et d'alcool, l'erreur peut s'élever à 2 ou 3 millièmes.

L'auteur termine cette longue discussion en concluant que la loi

$$\frac{A-1}{d} = \text{const.}$$

peut être employée de la même manière que la loi de Mariotte, c'est-à-dire comme une loi approchée dont les diverses substances s'écartent toujours très-peu, les unes plus et les autres moins.

14. **Sur une lunette spectrale portative; par M. W. Huggins** (¹).

L'objectif de cette lunette a un $1\frac{1}{2}$ pouce de diamètre et 10 pouces de foyer. L'oculaire est formé de deux verres plan-convexes, dont la face convexe est tournée vers l'objectif.

Ces deux verres ont des mouvements indépendants, de telle sorte qu'on peut les écarter ou les rapprocher à volonté, pour faire varier le pouvoir amplifiant de la lunette entre certaines limites.

En avant de l'objectif se place un spectroscope à vision directe, formé simplement par un prisme de flint lourd accolé à deux prismes de crown.

Le champ de cet instrument est de 7 degrés. Le spectre d'une étoile brillante en occupe 3 degrés.

Essayé sur un feu d'artifice tiré à la distance de 3 milles, ce télescope a montré distinctement les raies caractéristiques des flammes métalliques. La nébuleuse d'Orion y donne deux raies brillantes; le croissant de la lune, lorsqu'il est très-étroit, donne les raies de Fraunhofer, en plaçant l'arête du prisme parallèle à la petite dimension du croissant. L'appareil est donc excellent pour observer le spectre de corps éloignés qui ont un diamètre apparent sensible. Mais pour les objets sans diamètre apparent, il ne donne qu'une ligne brillante qu'il faut absolument élargir, au moyen d'une lentille cylindrique ajustée de manière à pouvoir glisser sur l'oculaire.

Que faudrait-il faire pour transformer la lunette spectrale en

---

(¹) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 239-241; mars 1868.

spectroscope ordinaire à vision directe? Il faudrait ajouter devant le prisme une fente avec un collimateur. Réciproquement, si l'on enlève dans un spectroscope ordinaire la portion du tube qui porte la fente et le collimateur, on aura l'appareil de M. Huggins, et on pourra observer le spectre des étoiles, en ajoutant devant l'oculaire une lentille cylindrique convenablement choisie. Rien ne serait donc plus facile, que de transformer un spectroscope à vision directe en lunette spectrale, et il faut espérer que nos fabricants saisiront ce moyen d'augmenter les applications de cet instrument.

Quatre spécimens de l'appareil de M. Huggins ont été envoyés dans l'Inde par la Société Royale, pour être confiés aux observateurs placés sur la ligne centrale de la prochaine éclipse de soleil.

15. **Sur l'histoire de la fluorescence; par M. H. Emsmann** ([1]).

Dans le tome précédent (p. 464), on trouve un passage de Gœthe, qui devrait lui faire attribuer la découverte de la fluorescence de l'écorce du marronnier d'Inde. Mais l'observation du premier phénomène de fluorescence remonte beaucoup plus haut. D'abord Gœthe lui-même cite une expérience de Boyle et Pourchot, et celle-ci est empruntée au Père Kircher, qui la rapporte dans son *Ars magna lucis et umbræ* (Edit. Romæ, MDCXLVI, p. 77), et qui l'appelle *experimentum de ligno quodam admirabili aquam in omne genus colorum tingente*. Le bois dont il est ici question est un certain bois blanc, originaire de Mexico, dont l'espèce n'est pas connue.

16. **Sur la dorure et l'argenture des miroirs; par MM. Wernicke et Quincke.**

Les *Annales de Poggendorff* contiennent au t. CXXIX, p. 57, une Note de M. Quincke sur l'argenture, et au t. CXXXIII, p. 183, une Note de M. Wernicke, sur la dorure des miroirs de télescope. Au lieu d'analyser ces deux Notes j'ai préféré, dans l'in-

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 175.

térêt des lecteurs, demander à M. Martin d'insérer dans nos *Annales* la description de son procédé d'argenture, qui a si bien réussi pour les télescopes de M. Foucault, et qui est bien antérieur à ceux des deux physiciens allemands.

V. — Physique moléculaire et Mécanique.

17. Sur les propriétés physiques du bois conpé parallèlement ou transversalement aux fibres; par M. E. Villari [1].

1° L'auteur a mesuré la dilatation des bois par la chaleur, à l'aide d'une méthode qui rappelle celle que Laplace et Lavoisier ont employée pour les métaux. Il a réuni dans un tableau les coefficients de dix bois différents entre 2 et 34 degrés; voici ces coefficients exprimés en millionièmes :

Bois.	Dilatation dans le sens perpendiculaire aux fibres.	Dilatation dans le sens parallèle aux fibres.	Rapport.
Buis	61,4	2,6	25
Sapin	58,4	3,7	16
Chêne	54,4	4,9	12
Mahogoni	40,4	3,6	12
Orme	44,3	5,6	11
Peuplier	36,5	3,8	9
Érable	48,4	6,4	8
Noyer	48,4	3,5	8
Pin	34,1	5,4	6
Châtaignier	32,5	6,5	5

On voit donc que la dilatation est beaucoup plus grande dans le sens perpendiculaire aux fibres, que dans le sens parallèle.

2° Il en est de même dans la dilatation produite par l'imbibi-

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 400-430.

tion, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant, où ces dilatations sont exprimées en millièmes :

Bois.	Dilatation par imbibition dans le sens perpendiculaire aux fibres.	Dilatation par imbibition dans le sens parallèle aux fibres.	Rapport.
Érable............	83,1	3,2	26
Sapin	69,7	3,9	18
Orme	62,0	2,9	20
Noyer............	58,6	2,8	21
Peuplier	45,9	2,5	18
Mahogoni	45,3	4.0	11

3° On a comparé la conductibilité électrique des différents bois de deux manières.

Une machine électrique donnait des étincelles de 24 millimètres. On l'a mise en communication avec le sol, au moyen d'une tige de pin ; la longueur des étincelles a été réduite à 2 millimètres, quand la tige était taillée dans le sens des fibres, et à 18 millimètres, quand elle était taillée dans le sens perpendiculaire. La première tige conduisait donc mieux que la seconde. Les autres bois ont donné des résultats différents, mais dans le même sens.

On a ensuite chargé la machine jusqu'à 90 degrés de l'électromètre de Hanley, et on a déterminé le temps que mettait l'électromètre pour baisser de 20 degrés, lorsqu'on faisait communiquer la machine avec le sol par des tiges de bois diversement taillées : plus le temps était court, mieux la tige conduisait.

Ces expériences ont prouvé que le bois conduisait mieux l'électricité dans le sens des fibres, que dans le sens perpendiculaire.

4° Enfin, on a fait passer le courant d'une pile, à travers des bois imbibés d'eau, et on a mesuré l'action sur le galvanomètre, dont la déviation était évidemment d'autant plus grande que le bois était meilleur conducteur; on a trouvé ainsi que tous les bois mouillés conduisaient mieux le courant dans le sens des fibres que dans le sens perpendiculaire.

Il y a donc une grande différence entre toutes les propriétés physiques des bois, dans ces deux cas.

18. **Sur une nouvelle expérience de physique; par M. Kommerell** ([1]).

Un cylindre terminé par deux roues est placé horizontalement sur un plan incliné; un ruban enroulé sur ce cylindre se détache tangentiellement de sa partie inférieure. Il semble qu'en tirant sur le ruban, on doit le dérouler, et par conséquent, faire rouler l'appareil du haut en bas du plan. Mais si la traction est convenable, on voit au contraire, l'appareil remonter le plan incliné en enroulant le ruban sur le cylindre. Il est facile d'expliquer ce résultat.

Les forces qui sollicitent le corps, sont au nombre de trois : son poids Q, force verticale appliquée au centre de gravité; la traction P du ruban, force parallèle au plan, appliquée à la distance r de l'axe de rotation; et enfin, le frottement N des roues sur le plan, force parallèle au plan et appliquée à la distance R de l'axe. Pour trouver les conditions d'équilibre, il faut transporter les forces au centre de gravité, et écrire qu'il y a équilibre séparément entre les forces et les couples provenant de ce transport, ce qui donne les deux équations (φ étant l'inclinaison du plan) :

$$P = N + Q \sin \varphi,$$
$$Pr = NR.$$

Si ces deux équations sont satisfaites, le corps reste en place. Pour qu'il remonte le plan, il faut d'abord que l'on ait

$$P > N + Q \sin \varphi.$$

Mais pour que le corps remonte, il faut absolument que le ruban s'enroule, ce qui exige que le moment de N soit plus grand que celui de P : il faut donc que l'on ait encore

$$Pr < NR.$$

Le frottement N est proportionnel à la pression, il est égal à $f Q \cos \varphi$, en désignant par f le coefficient de frottement. Les deux

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 510-512.

conditions que doit remplir la force P peuvent se mettre sous la forme

$$\frac{R f Q \cos \varphi}{r} > P > f Q \cos \varphi + Q \sin \varphi.$$

Mais ces conditions sont incompatibles si l'on a

$$f Q \cos \varphi + Q \sin \varphi \geqq \frac{R f Q \cos \varphi}{r}$$

ou bien

$$\tang \varphi \geqq \frac{f(R - r)}{r}.$$

Ce qui nous fait voir que le problème n'est pas toujours possible. Toutes les fois que le plan est incliné sur l'horizon d'un angle dont la tangente est égale ou supérieure à $f\left(\frac{R - r}{r}\right)$, l'expérience ne peut pas réussir.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XIV (4e SÉRIE).

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Wurtz.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Bertin.

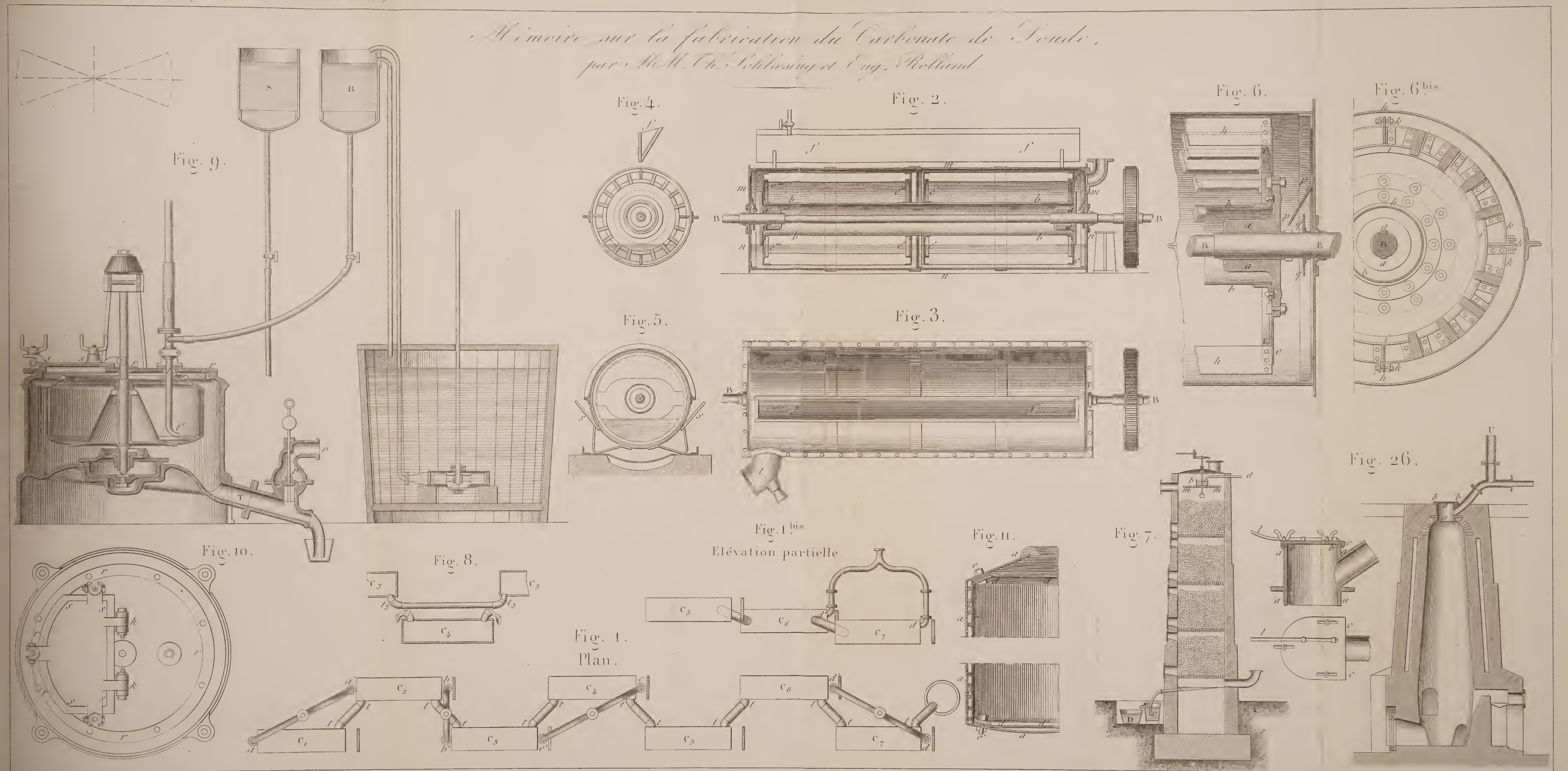
PLANCHES.

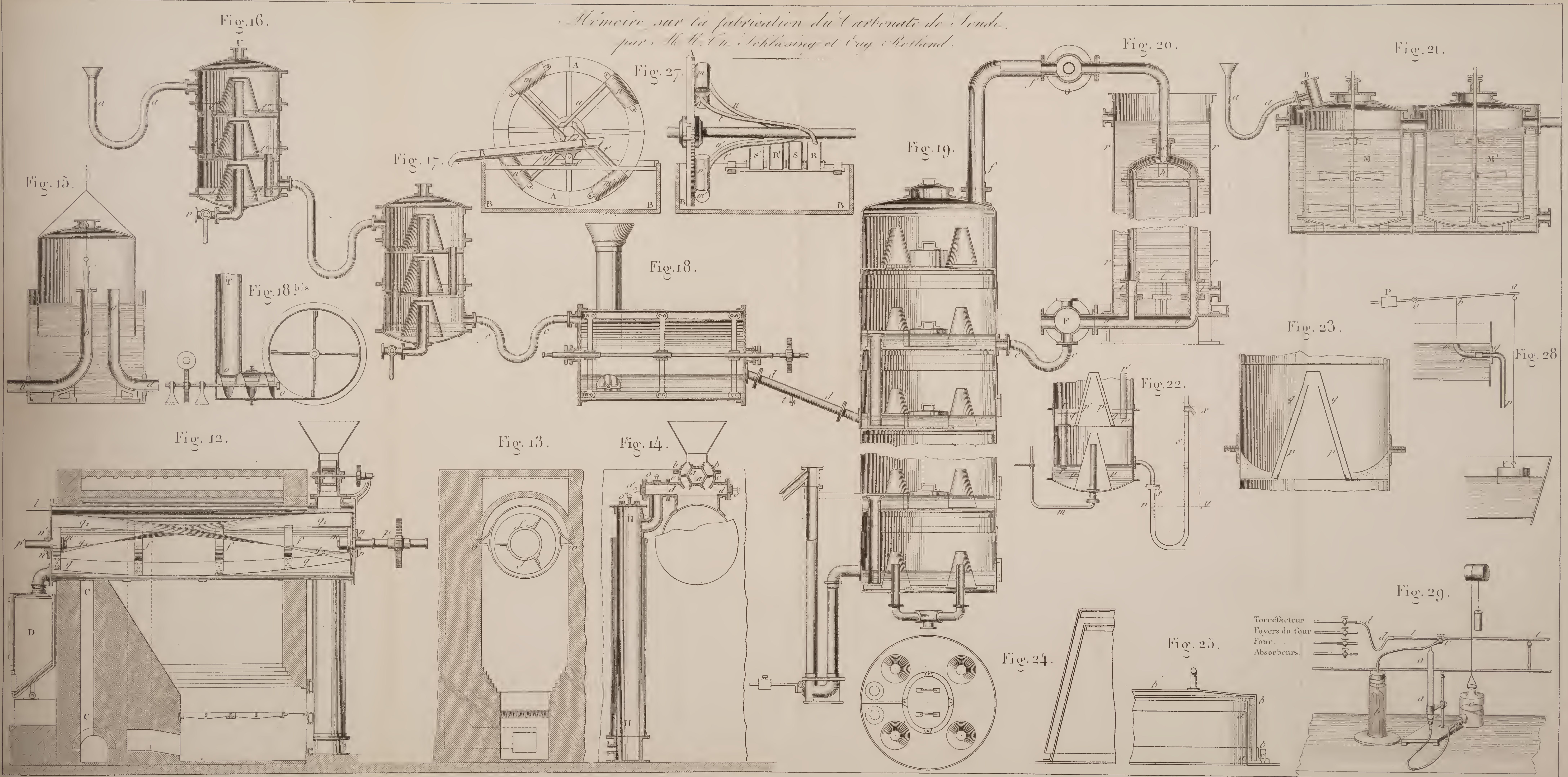
Pl. I, II. — Mémoire sur la fabrication du carbonate de soude.

Pl. III. — Mémoire sur la détente et la compression des vapeurs saturées.

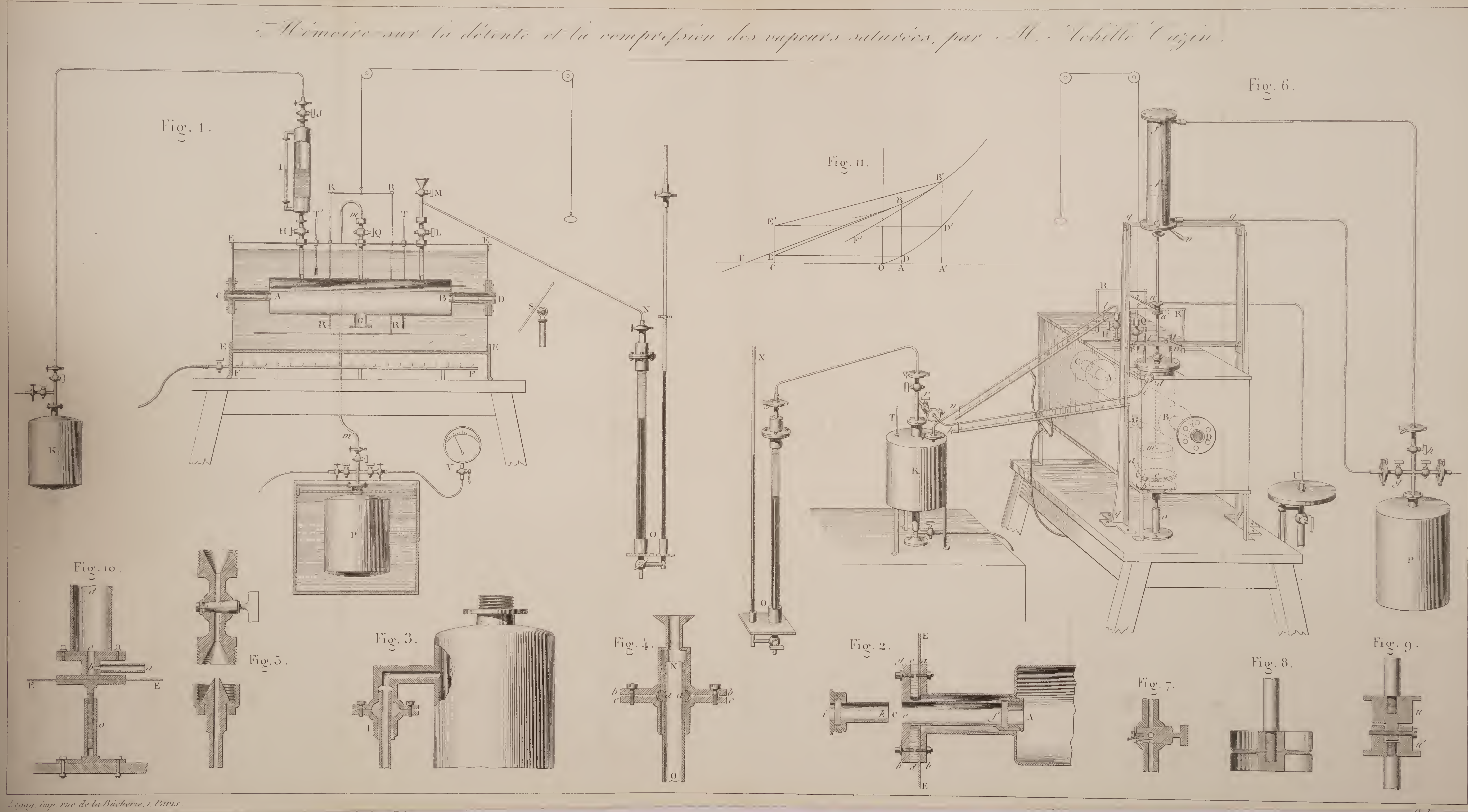
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME QUATORZIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


Mémoire sur la fabrication du Carbonate de Soude,
par MM. Th. Schlœsing et Eug. Rolland.
Fig. 9.
Fig. 4.
Fig. 2.
Fig. 6.
Fig. 6.bis
Fig. 5.
Fig. 3.
Fig. 26.
Fig. 10.
Fig. 8.
Fig. 1.bis
Élévation partielle.
Fig. 11.
Fig. 7.
Fig. 1.
Plan.



Geny-Gros, imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris. Dulos sc.


Mémoire sur la détente et la compression des vapeurs saturées, par M. Achille Cazin.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.